

Distribution and Health Risk Assessment on PPCPs in Hai River
basin, China

by

Zhang pan-wei

A thesis submitted in partial satisfaction of the
Requirements for the degree of

Master of Science

in

Environment Science

in

Central South University of Forestry and Technology

498 Shaoshan South Road, Tianxin District

Changsha Hunan 410004, P.R.CHINA

Supervisor

Professor Li ke-lin and Zhao gao-feng

May, 2013

中南林业科技大学



学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品，也不包含为获得中南林业科技大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：张昭伟

2013 年 5 月 30 日

中南林业科技大学

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件或电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权中南林业科技大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于：

1、保密 ☐，在 年解密后适用本授权书。

2、不保密 ☒。

(请您在以上相应方框打“√”)

作者签名：张昭伟

2013 年 5 月 30 日

导师签名：

2013 年 5 月 30 日

摘 要

药物和个人护理品 (PPCPs) 主要通过人们日常洗漱、游泳、人体排泄、生产过程废弃物与医用垃圾排放、违法药品和兽药使用等途径进入环境。PPCPs 一般溶于水, 但是有些很难降解和转化, 有些以自由形式存在, 有些则被不同程度地代谢转化, 还有些形成了水溶性更强的配合物。

通过研究, 本文建立了水体、河流沉积物样品中 10 种 PPCPs 的检测方法, 分析了海河流域 13 条主要支流表层沉积物及海河流域主要城市—北京城区水体样品中 PPCPs 的分布状况, 与国外类似样品中 PPCPs 含量进行了比较, 并就 PPCPs 对生物体存在的健康风险进行了评价。

(1) 初步建立了水体、河流沉积物样品中 10 种 PPCPs 的 HPLC-MS/MS 的检测及其前处理方法, 确定了最佳的超声波萃取、SAX 柱净化和 HPLC-MS/MS 分离分析条件, 探讨了 10 种 PPCPs HPLC-MS/MS 分析的线性方程、相关系数、方法检测限、加标回收率和相对标准偏差等指标, 并成功的应用于实际样品的检测。

(2) 采集海河流域 13 条主要河流的 42 个表层沉积物样品, 采用高分辨率 HPLC-MS/MS 技术对干燥后的沉积物中 10 种 PPCPs 进行分析。发现 13 条河流表层沉积物中 PPCPs 的含量范围为 $49.43\sim735.98\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ (干重); 13 条河流表层沉积物中咖啡因占海河流域表层沉积物中 PPCPs 总量的 40.77%, 其中漳卫新河沉积物样品中 PPCPs 的检出含量最高为 $735.98\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ 。与国内外其他地区河流表层沉积物相比, 海河流域表层沉积物中 PPCPs 含量总体处于较低污染水平。

(3) 采集北京城区 12 条主要河(湖)的 44 个表层水体, 发现 12 条河(湖)水体中 PPCPs 的含量范围为 $9019.92\sim460546.40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 而咖啡因含量占总 PPCPs 含量的 97.3%, 对乙酰氨基酚含量占 PPCPs 总量的 1.18%。各条河流中 PPCPs 的总量差别较大, 除永定河、昆玉河、清河及亮马河中的 PPCPs 含量较低外, 永引渠、温榆河、通惠河、护城河、三海、坝河、凉水河及莲花河中 PPCPs 的浓度较高, 分别为 406659.90、460546.91、457962.56、153077.77、126067.48、450877.48、236847.66 及 $126756.01\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与国内外其他地区河流表层水体相比, 北京城区主要河(湖)表层水体中 PPCPs 含量总体处于较高污染水平。

(4) 研究区域分析所得数据表明, 海河流域已经受到了包括咖啡因及众多抗生

素在内的多种 PPCPs 的污染，浓度较高。符合我国抗生素类药物使用量非常大的事实。

(5) 对海河流域及北京城区水体进行了健康风险评价，发现海河流域及北京城区咖啡因及抗生素类药物可能对生物体产生潜在危害，这种现象需要引起有关部门的重视。

关键词：海河流域；北京；河流沉积物；水体；药物与个人护理品；健康风险评价

ABSTRACT

Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment through many ways, for example, excretion of human and animals, bathing or swimming, wastes in the production, garbage in the hospital, and so on. Most of PPCPs were soluble in the water, but some of them were not able to degradation or inversion, also some of them resist in free reform or degradation.

A method for the simultaneous determination of ten pharmaceutical and personal care products (PPCPs) (acetaminophen, lincomycin, trimethoprim, caffeine, azithromycin, sulfamethoxazole, tylosin, diltiazem, carbamazepine and fluoxetine) in sediments and water using liquid chromatography-tandem mass spectrometric was established. To investigate the PPCPs pollution status and their distribution characters, 34 surface sediment samples (at the top 0-5 cm layer) were collected from 13 principal tributaries in Hai River basin, 44 surface water in (at the top of 0-10 cm layer) were collected from 12 principal rivers in Beijing. Compared with other countries, the concentrations of PPCPs in sediment and water samples were in the high levels of magnitude of those reported on background levels in remote lakes in Asia, European and American countries, which shows high-level PPCPs concentration in sediments and waters.

(1) A method for the simultaneous determination of ten pharmaceutical and personal care products (PPCPs) (acetaminophen, lincomycin, trimethoprim, caffeine, azithromycin, sulfamethoxazole, tylosin, diltiazem, carbamazepine and fluoxetine) in sediments and water using liquid chromatography-tandem mass spectrometric was established. Samples were first extracted with ultrasonic, then cleaned up by solid phase extraction, and finally determined by tandem mass spectrometry with MRM mode. The linear equation, correlation coefficient, limit of detection, inner standard recovery and RSD were well investigated. The method has been successfully applied to the survey of selected ten PPCPs in sediments from Tuhai and Duliujian River, China.

(2) To investigate the PPCPs pollution status and their distribution characters, 42 surface sediment samples (at the top 0-5 cm layer) were collected from 13 principal tributaries in Hai River basin. The contents of 10 PPCPs congeners in sediments were measured using Agilent 1290/6460 HPLC-MS/MS technique and the measured levels of PPCPs ranged from 49.43~735.98 ng·g⁻¹ dw. Among the 10 kinds of PPCPs, caffeine were the most predominate congeners; with their contents accounting for 40.77% of the total

PPCPs concentration observed in the samples. In this study, the highest concentration of PPCPs was detected in the sediment samples from Zhangweixin River, with geometric mean $735.98 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ dw}$. Compared with other countries, the concentrations of PPCPs in sediment samples were in the same order of magnitude of those reported on background levels in remote lakes in Asia, European and American countries, which shows low-level PPCPs concentration in sediments.

(3) To investigate the PPCPs pollution status and their distribution characters, 44 surface water samples (at the top 0-30cm layer) were collected from 12 principal tributaries in Beijing. The contents of 10 PPCPs congeners in surface water were measured using Agilent 1290/6460 HPLC-MS/MS technique and the measured levels of PPCPs ranged from $9019.92\text{-}460546.40 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Among the 10 kinds of PPCPs, caffeine and acetaminophen were the most predominate congeners, with their content accounting for 97.3% and 1.18% of the total PPCPs concentration observed in the samples. In this study, the high concentration of PPCPs were detected in the surface water samples from Yongyin river, Wenyu river, Tonghui river, Hucheng river, Sanhai, Ba river, Liangshui river and Lianhua river, with geometric mean 406659.90, 460546.91, 457962.56, 153077.77, 126067.48, 450877.48, 236847.66 and $126756.01 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Compared with other countries, the concentrations of PPCPs in surface water samples were in the high order of magnitude of those reported on background levels in remote lakes in Asia, European and American countries, which shows high-level PPCPs concentration in surface water.

(4) The data of the study area demonstrate that 13 principal tributaries in Haihe River basin and 12 principal river were polluted by Caffeine and various antibiotics, and the concentrations were rather high. This were accorded with the fact that antibiotics were abused in our country.

(5) We can make a conclusion about Health risk Assessment according to the results of Hai River basin and Beijing Urban water. Caffeine and antibiotics are at a high level in Hai River sediments and Beijing Urban water. This perhaps could cause potential harmful to organisms even human beings. This phenomenon should be paid more attention by relevant departments.

Key words: Hai River basin; Beijing; sediments; water; PPCPs; Health Risk Assessment

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
1 绪论	1
1.1 PPCPs 的使用情况	1
1.2 PPCPs 的主要种类及污染现状	2
1.2.1 PPCPs 的主要种类	2
1.2.2 PPCPs 的污染现状	5
1.3 PPCPs 的生态毒性	7
1.3.1 生殖毒性	7
1.3.2 其他生态毒性	8
1.4 环境风险评价研究进展	9
1.4.1 环境风险评价的发展历史	9
1.4.2 我国风险评价研究发展历程	10
1.4.3 风险评价的研究内容和研究方法	10
1.4.4 风险评价方法	11
1.4.5 国内健康风险评价存在的问题	12
1.5 海河流域简介	12
1.6 研究目的与意义	13
1.6.1 研究目的	13
1.6.2 研究意义	13
1.6.3 课题来源	13
1.6.4 技术路线	14
2 材料与方法	15
2.1 实验材料及仪器设备	15
2.1.1 实验材料	15
2.1.2 仪器设备	15
2.1.3 液相色谱和质谱条件的确定	15
2.2 色谱、质谱条件的选择和优化	16

2.3 样品前处理步骤	18
2.4 固相萃取条件的选择和优化	18
2.4.1 萃取溶剂的选择	18
2.4.2 去色素填充柱的选择	19
2.4.3 洗脱溶剂的用量选择	19
2.5 精密度及回收率实验	20
2.6 线性关系与检测限	20
2.7 实际沉积物样品中目标化合物分析	21
2.8 结论	21
3 海河流域典型河流表层沉积物中 10 种 PPCPs 的检测	23
3.1 仪器使用条件	23
3.2 样品的采集与处理	23
3.3 质量保证与控制	24
3.4 统计分析	24
3.5 数据分析	24
3.6 讨论	26
3.6.1 咖啡因	26
3.6.2 对乙酰氨基酚	27
3.6.3 抗生素	27
3.7 国内外河流沉积物中 PPCPs 含量比较	28
3.8 结论	28
4 北京城区河流水样中 10 种 PPCPs 的检测	31
4.1 仪器使用条件	31
4.2 质量保证与控制	31
4.3 样品的采集与处理	31
4.4 统计分析	32
4.5 结果与分析	32
4.6 讨论	34
4.6.1 咖啡因	34
4.6.2 镇痛药	35
4.6.3 抗生素	36
4.7 国内外表层水样中 PPCPs 含量比较	38

4.8 结论 38

5 环境风险分析 41

5.1 环境中雌激素类药物对生物的影响 41

5.2 环境中抗生素类药物对水生生物的影响 41

5.3 环境中抗生素对植物的影响 42

5.4 环境中抗生素对动物的影响 42

5.5 PPCPs 风险评价存在的问题 42

5.6 海河流域 PPCPs 健康风险分析 43

5.7 结论 44

6 结论与建议 45

6.1 研究结论 45

6.2 特色与创新 46

6.3 问题与展望 46

参考文献 47

附录 攻读硕士期间发表论文 57

致 谢 59

1 绪论

过去的 30 年中, 有关有毒有害物质的研究主要集中在农药和工业化学物质上, 有关药品和个人护理品对环境污染的研究只有不到 20 年的时间。PPCPs 是药物和个人护理品的英文 (pharmaceuticals and personal care products) 缩写, 最早在 1999 年出版的《Environmental Health Perspectives》中由 Christian G. Daughton 提出的^[1], 随后 PPCPs 就作为药物和个人护理品的专有名词被科学界广泛接受并使用。美国环保署 (EPA) 研究和发展办公室于 1999 年开始对这一领域进行研究, 当年 Christian G. Daughton 和 Thomas A. Ternes 发表了第一篇关于此方面的文献综述 (Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?), 并于 2000 年在北美召开了第一次相关会议, 并出版了配套的会议论文集^[2]。

PPCPs 指的是主要用于个人健康或者美容化妆等的处方药和非处方药、化妆品、香料、防晒霜、营养品等, 也包括主要用于家畜生长或健康目的的相关产品等。PPCPs 主要通过人体排泄、洗澡和游泳、生产过程中的废弃、医院使用过的医用垃圾、甚至是违法药品和兽药使用等途径进入环境^[3, 4]。PPCPs 一般溶于水, 但是有些很难降解和转化^[5, 6], 有些以自由形式存在, 有些则被不同程度地代谢转化, 还有些形成了水溶性更强的配合物^[2]。

近些年来, 由于人类大量使用 PPCPs 类物质, 环境中的 PPCPs 残留吸引了科学家和公众的广泛关注^[4-11]。随着检测仪器和方法的改进, PPCPs 在包括美国、德国、英国和日本等许多国家和地区被发现^[5, 12-14]。

1.1 PPCPs 的使用情况

PPCPs 包括各种药用化合物, 例如抗生素、消炎镇痛药、中枢兴奋药、抗癫痫药、避孕药等, 以及日常护理用品, 如个人护肤用品及化妆品、洗涤剂、芳香剂、遮光剂、发型定型剂等一系列涵盖范围极为广泛、日常生活中大量使用及排泄的化合物。全球每年都会消耗大量不同种类的 PPCPs^[2, 6, 15-18]。例如, 20 世纪 90 年代初, 德国 PPCPs 的年产量已经达到 550 000 t^[2]。随着经济的发展和人民生活水平的不断提高, PPCPs 的产量和使用量必将增加, 种类也将会更加繁多, 结构也将更加复杂。如抗生素的使用就是一个明显的例证, 抗生素的使用在人类医用药物使用中位居第 3 位、占处方药总量的 6%以上^[7], 在兽药的使用量中占了 70%以上^[5], 人类医用和兽用抗生素的使用已经造成了抗生素在环境中的广泛暴露。20 世纪 90 年代以来, 已经有很多关于抗生素在不同环境介质中暴露的研究, 研究者在污水处理厂的进出水口检测到抗生素, 在地下水、地表水、沉积物和土壤中也发现了抗生素的踪迹^[20-22]。据统计, 我国生产医药的厂家大约有 6700 个, 在商业中流通的医药企业约 16 000 家, 青霉素的年产量

大约为 28 000 t, 产量约占世界的 60%, 土霉素的年产量大约为 10 000 t, 约占世界年总产量的 65%, 氯氢霉素及头孢菌素产量居世界第一位。我国由于人口众多, 所以抗生素的使用量势必会比较大, 约 70% 的处方药物是抗生素^[8]。近 10 年来, 我国抗生素的使用率在 67%~82% 之间, 住院病人抗菌药物的费用占住院总费用的 50% 以上 (国外为 15%~30%), 由此可见, 我国的抗生素用量是十分巨大的^[6]。

随着人们生活水平的不断提高, 公众对自身的卫生状况更为关注, 这就必然导致用于人体清洁用品投入的不断增加, 从而导致 PPCPs 此类物质产量的继续增加。消毒剂及清洁剂等类物质因为能够杀死病菌、去油、去污, 已经被广泛的应用到人类的洗化用品中, 随后由于生活污水的排放及人类或动物的排泄进入水体或其他的环境介质中, 这些化合物可由环境进入食物链, 蓄积在植物、动物和人体中^[9]。季铵化合物 (QAC) 是一种应用十分广泛的阳离子杀菌剂。根据有关报道, 1997 年, 德国季铵化合物销售量达 12349 t, 法国和英国分别达到 21450 t 和 28892 t^[10]。

表面活性剂作为洗涤用品中的主要活性物, 从肥皂开始已经有 100 多年的历史。其应用已从家用洗涤用品扩大到工农业生产等部门, 如石油、采矿、食品、农业、林业、交通、建材、环保等, 应用十分广泛。目前, 世界表面活性剂的产量达到 1500 万 t, 品种达 1.6 万多个, 其中用在工业上的占到了 55%, 在发达国家, 表面活性剂的用量占到了世界产量的 60% 以上, 世界人均占有量约为 2.2 kg/a。在我国, 表面活性剂产业发展非常迅速, 已有生产企业 600 多家, 已经形成了相当的规模, 能生产各种类型的产品, 每年的产量约为 65 万 t, 其中, 工业表面活性剂用量约占 40%^[11]。

1.2 PPCPs 的主要种类及污染现状

1.2.1 PPCPs 的主要种类

PPCPs 的范围包括很广, 人类在进行生产生活中无时无刻都离不开 PPCPs 的使用。目前, PPCPs 在地表水中已经被检测出来, 并成为了水环境中的重要污染物, 城市生活污水中的 PPCPs 已经成为水环境中主要的污染源。不过, PPCPs 在水环境中的含量非常低, 一般在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}\sim\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 所以由其引起急性毒性风险的可能性较小。然而人类在生产生活及畜牧业中的大量和频繁使用, 有可能导致 PPCPs 在环境中形成“假性持续现象”^[12]。目前, 关于 PPCPs 在环境中的命运与归趋的研究正在不断的深入。根据 Patrick K.Jjem 的报导已经有 81 种常见 PPCPs 化合物的临床药物动力学、药效学数据可用于其生态毒理学研究, 其中有 60 种化合物是由于排泄而产生的^[13]。

除了抗生素和类固醇, 已有 50 多种 PPCPs 已经在各种环境样品和动物组织及人的血液中被检测出来, 典型的有止痛药、抗肿瘤药、抗高血压药、防腐剂、气管扩张剂和多环的芳香剂等。根据目前的文献报道^[14], 在环境中发现的主要 PPCPs 见下表 1。

表 1 环境中常见的 PPCPs
Table 1 Common PPCPs in the environment

中文名称	英文名称	CAS 编号	分子式	用途
咖啡因	Caffeine	1958-8-2	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	兴奋剂
林可霉素	Lincomycin	154-21-2	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S	抗菌药
甲氧苄啶	Trimethoprim	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	抗菌药
阿奇霉素	Azithromycin	83905-01-5	C ₃₈ H ₇₂ N ₂ O ₁₂	抗生素
卡马西平	Carbamazepine	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	精神性药物
土霉素	Oxytetracycline	79-57-2	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	抗生素
加乐麝香	Galaxolide	1222-05-5	C ₁₈ H ₂₆ O	合成麝香
吐纳麝香	Tonalide	211145-77-7	C ₁₈ H ₂₆ O	合成麝香
碘普罗胺	Iopromide	73334-07-3	C ₁₈ H ₂₄ I ₃ N ₃ O ₆	X 射线显影剂
罗红霉素	Roxithromycin	8021483-1	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	抗生素
环丙沙星	Ciprofloxacin	85721-33-1	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	抗生素
诺氟沙星	Norfloxacin	70458-96-7	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ N ₃ F	抗生素
双氯芬酸	Diclofenac	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N	消炎止痛药
三氯生	Triclosan	3380-34-5	C ₁₂ H ₇ C ₁₃ O ₂	杀菌消毒剂
三氯卡班	Triclocarban	101-20-2	C ₁₃ H ₉ C ₁₃ N ₂ O	抑菌剂

(1) 抗生素：抗生素是指有细菌、霉菌或其他微生物在繁殖过程中产生的，能够杀灭或抑制其他微生物的一类物质及其衍生物，常用于治疗敏感微生物（常为细菌或真菌）所致的感染，其主要作用是抑制其它微生物的生长（抑菌作用）或将其他细菌杀死（杀菌作用），通常情况下抗生素对其宿主不会产生非常严重的毒副作用。抗生素的主要用途是在医疗方面，可治疗大多数细菌、支原体、衣原体、立克次氏体、螺旋体等微生物感染引起的疾病。抗生素不能完全被人体或动物吸收，很大部分将会以原形或其代谢物的方式随粪便及尿液排入环境。这些抗生素作为环境外援性物质可能会对生态及环境生物产生影响，并最终可能对人类的健康及生存造成负面影响^[15]。

有关数据显示,我国抗生素的使用是相当巨大的,而且存在大量滥用的情况^[5, 31, 32]。

(2) 雌激素:雌激素是一类具有广泛生物活性的类固醇化合物,不仅促进雌性动物生殖器官的发育和第二性特征的出现,而且对内分泌系统、肌体的代谢、心血管系统、骨骼的生长和成熟、皮肤等均具有显著地影响。雌激素对人体的代谢也有着明显的影响,如雌激素刺激成骨细胞的活动,而抑制破骨细胞的活动,加速骨骼的生长,促进钙盐沉积,并能促进骨骼软骨的愈合,因而在青春期早期女孩的生长较男孩快,而最终身高反而较矮;雌激素可降低血浆胆固醇与 β 脂蛋白含量,并能促进肝脏产生一些特殊的蛋白质,如纤维蛋白原、CBG 和 TBG 等。人工合成的雌激素大多为脂溶性物质,不易被生物降解^[16]。这种类型的雌激素能影响男性在青春期的发育、男性第二性特征不明显、缺乏阳刚之气等。对于到了婚育期的中青年来说,男性可能会因体内雌激素含量过高,出现性功能等方面的障碍甚至不育等。而且其会引发人体内雄性激素的变化,可能会引起睾丸组织结构发生变化。有些化合物是与雌二醇的结构相类似的类固醇衍生物,有些是结构相对简单的同型物。由人工合成的雌激素类药物,如乙炔雌二醇,在人体或动物体内的稳定程度仍然比雌二醇等天然的雌激素高,但是相比较于杀虫剂等由人工合成的雌激素的含量要低^[17]。

(3) 消炎止痛药:其主要分三种:第一类是非甾体抗炎止痛药,止痛作用比较弱,没有成瘾性,使用广泛,用于一般常见的疼痛,但是如果使用不当,也会对人体健康造成伤害,如:萘普生、卡马西平等;第二类是中枢性止痛药。是人工合成的中枢性止痛药,属于二类精神药品,为非麻醉性止痛药。主要用于中等程度的各种急性疼痛及术后疼痛等,如:咖啡因;第三类是麻醉性止痛药。以吗啡、杜冷丁等为代表。这类药物的止痛作用很强,但是长期使用有可能上瘾。这种类型的药物是受到严格管制的,主要用于癌症晚期病人。由于用于消炎止痛等的药物在人类生活中使用量比较大,已经引起了包括环境学家在内的众多学者的高度重视,如 Marta Carballa 等报道过在西班牙一个污水处理厂的进水中检测出布洛芬及萘普生的存在,其浓度分别为 $2.64\sim 5.70$ 和 $1.79\sim 4.60\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[18],在出水中检测出布洛芬及萘普生的含量分别为 $0.91\sim 2.10$ 和 $0.80\sim 2.60\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Stumptf 等报道了在巴西一个污水处理厂的进水中检测出布洛芬及萘普生的含量分别为 0.3 和 $0.6\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[19]。

(4) 杀菌消毒剂:杀菌消毒剂大量用于医院、食品加工、个人护理用品生产等行业。三氯生作为一种杀菌剂,广泛用于高效药皂、除臭剂、消毒洗手液、卫生洗液、伤口消毒喷雾剂、洗面奶、医疗器械消毒剂、空气清新剂和织物的整理和塑料的防腐处理等。Ana Aüera^[20]报道了西班牙一家城市污水处理厂的进水中三氯生质量浓度为 $1.3\sim 30.1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,出水中三氯生浓度为 $0.4\sim 22.1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同时,Ana Aüera 等^[20]分别检测了两家污水处理厂出水口处海洋沉积物中三氯生的浓度为 $0.27\sim 130.7\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,结果表明,污水处理厂并未有效地去除三氯生,未去除的三氯生随出水排入海洋,在海洋沉积物中积累^[21]。

1.2.2 PPCPs 的污染现状

1.2.2.1 PPCPs 在环境中的污染现状

20 世纪 90 年代以来,美国、日本、加拿大和欧洲等国家一些机构和学者对 PPCPs 在地球环境中的赋存状况、毒理研究做了大量的调查和研究工作,但是我国在这方面的数据还十分缺乏。众多学者的研究表明,PPCPs 在全球范围内已经普遍存在,且有逐年增加的趋势。

城市污水是环境中 PPCPs 的主要来源,一些研究文献报道了在美国、日本、加拿大和欧洲等国家和地区的城市污水处理厂出水中存在微量的药品、麝香和医用显影剂等剩余。Vieno 等^[8]指出,芬兰的污水处理厂出水中普遍存在下列 5 种药品:布洛芬(Ibuprofen)、萘普生(naproxen)、双氯芬酸(diclofenac)、酮洛芬(Ketoprofen)、苯扎贝特(bezafibrate)。Hirsch 研究了德国某污水处理厂的出水口和地表水中检测出了有代表性的抗生索的存在^[22, 23]。表 2 中列出了文献报道的地表水中的部分 PPCPs。

表 2 相关文献报道部分地表水中的 PPCPs^[14]
Table 2 Reported PPCPs of surface water in the literature^[14]

名称	用途	质量浓度 (μg·L ⁻¹)	采样国家和年份
雌激素酮	雌激素	0.02-0.05	加拿大 2000 年
		0.01	美国 2000 年
17β-雌二醇	雌激素	0.02-0.05	西班牙 2000 年
卡马西平	消炎止痛药	0.005	德国 1999 年
萘普生	消炎止痛药	0.5	奥地利 1999-2001
		10	美国 1999-2001 年
布洛芬	消炎止痛药	0.6	奥地利 1999-2000
		5	美国 1999-2000 年
咖啡因	精神兴奋药	0.016	北海 2001 年
		1.9	德国 2000 年
水杨酸	杀菌消毒剂	0.015-0.056	西班牙 1997 年
氯贝酸	降血脂药	0.03-0.2	德国 2001 年
地西洋	抗癫痫药	0.88	德国 2000 年
诺氟沙星	抗生素	0.045-0.120	瑞士 2000 年

目前,有关地下水和自来水中 PPCPS 污染的研究不多,检测地下水和自来水中的 PPCPs 的文献也不是很多,这可能是由于地下水中 PPCPs 的浓度太低,现在的技术条件达不到检测要求而造成的。不过一些专家学者还是在地下水和自来水中检测到了药物的存在^[39, 41, 42]。PPCPs 进入地下水的方式很多,其中最主要的原因是由于垃圾填埋场的渗滤作用。在德国巴登-符腾堡州的 108 个地下井水样品中共检测出 60 种药

物。Stumpf 和 Ternes 在柏林的自来水中也发现了安妥明酸^[21], 含量从几 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $70\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 同时在一些自来水中还检测出双氯芬酸、苯扎贝特、卡马西平和安替比林等镇定药物。这说明人类可能通过饮用地下水和自来水而受到 PPCPs 污染的危害。

进入污水处理厂的 PPCPs 物质, 有很大一部分被吸附在污泥中, 没有完全被生物降解。目前, 有关污泥中 PPCPs 的质量浓度的报道不是很多, 还不能明确分析污泥中 PPCPs 对环境质量的影响。由于污泥的吸附作用, 一些专家和学者在污水处理厂的污泥中检测到了少量的 PPCPs 物质, 这说明污泥可以吸附污水中的 PPCPs 物质, 并随着污泥的外排和重新利用进入环境中。例如, 在瑞士的活性污泥中^[24], 检测出了吐纳麝香 (AHTN) 和佳乐麝香 (HHCB), 其含量为 $2.3\sim 8.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 消化污泥中的含量为 $6.6\sim 15\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在德国^[25], 这两种麝香物质同样在活性污泥中被找到, 其浓度为 $1.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (AHTN) $\sim 6.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (HHCB)。这些污泥如果被用作农田施肥或者直接排入环境, 势必会造成土壤及环境中 PPCPs 的污染。

目前, 土壤中的 PPCPs 污染也应该引起人们的重视。人类直接丢弃的药物、个人护理品、医院的医用垃圾及工业废弃物等都有可能通过垃圾填埋的方式污染土壤, Christensen 等^[26]率先报道了垃圾填埋场的渗滤液中含有 PPCPs 成分, 调查表明家庭废品和制药厂排放的磺胺类药物 (如抗生素) 和巴比妥酸盐被直接堆放到丹麦的一个垃圾填埋场已经达 45 年, 在这个垃圾填埋场附近采集的渗出液样品中检测到了高浓度的农药残留。由于土壤中微生物的衰减, 它们也会在土壤中残留, 甚至渗入到地表下几十米的土壤中。人类的动物饲养, 水产养殖, 淤泥施肥, 动物粪便施肥, 同样会把 PPCPs 污染物质引入土壤环境。禽畜饲养和水产养殖是 PPCPs 进入环境的又一个重要原因, 尤其在大型的集中型饲养场, 药物的使用种类和剂量都很大。如, 水产养殖业会使用大量的抗感染药和麻醉剂。Le 和 Munekage^[27]对甲氧苄啶、新诺明、诺氟沙星、奥索利酸等 4 种抗生素在越南某养虾场池塘内的残留情况进行了研究。结果发现, 4 种抗生素在虾塘的上层水体、下层水体和底泥中均有残留, 尤其是在底泥中的污染水平高达 $426.31\sim 2615.96\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 为了增加产量、提高经济效益, 世界范围内几乎所有的地区都将抗生素类药物以亚治疗剂量长期添加于动物饲料中, 从而起到刺激动物生长的作用^[28]。在世界相当多的国家, 许多宠物狗和宠物猫使用大量的药物 (如镇定剂和抗抑郁剂), 这些陆地家养动物使用的 PPCPs (包括兽药和非处方药) 与人类使用的 PPCPs 可以通过同样的途径在环境中分散残留。此外, 还有其他的一些途径, 如动物直接排放在地表的粪便可以通过地表径流或渗滤进入水体和深层土壤。Warman 和 Thomas^[29]在鸡粪施肥土壤发现了氯四环素。污水处理厂的污泥回用也是土壤中 PPCPs 的主要来源。在美国, 污水处理厂平均每处理 106 L 污水就会产生约 240 kg 的固体^[30]。这些生物固体通常是被回用到农田土地上^[31]。

1.2.2.2 PPCPs 在环境中的迁移转化

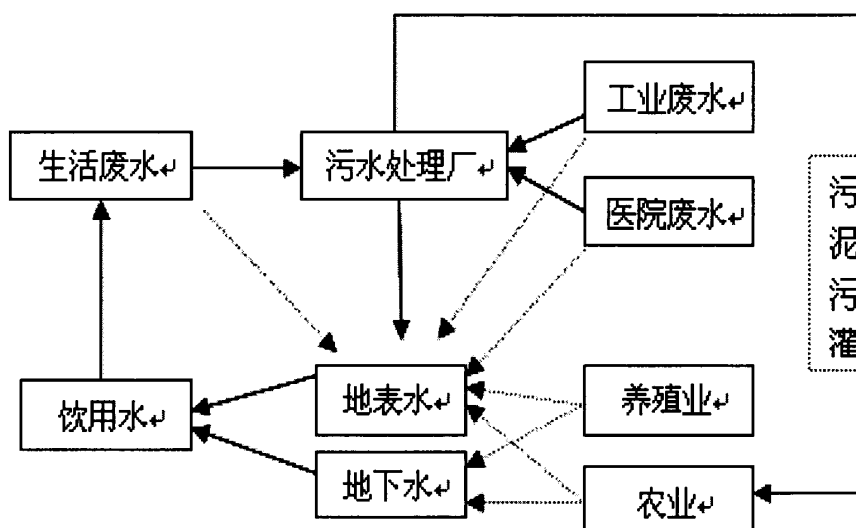
图 1 PPCPs 在环境中的循环过程^[32]

Chart 1 Cycle process of PPCPs in the environment^[32]

人们在日常生活中使用的药物和个人护理品,如洗脸、洗澡、排泄、直接丢弃的药物可能通过污水收集系统进入污水处理厂,然后经过一系列的转化,未被降解的 PPCPs 又重新回到环境中去。图 1 显示了 PPCPs 化合物在环境中的主要循环过程。人们在日常的生产生活中使用的 PPCPs 化合物经过污水收集系统进入污水处理厂,在污水处理厂内通过各种工艺方法被降解和转化,经过污水处理厂后没有被降解和转化的 PPCPs 可能会通过下渗进入地下水;沉积下来的污泥中也会吸附一定量的 PPCPs,这些污泥被重新用作农业施肥的话又会被带进土壤环境,进而造成土壤的污染。而环境水体中的 PPCPs 可通过饮用水取水口进入水厂,经过自来水厂工艺净化后,没有被完全去除的 PPCPs 有可能通过城市供水系统进入人们的日常生活。医院和工业废水也是城市污水的重要来源,但相比生活污水来说,生活污水中的药物种类和污水数量都是城市污水中 PPCPs 污染物的主要来源^[32, 33]。

1.3 PPCPs 的生态毒性

PPCPs 物质与人类的生产生活密不可分，日常生活中人们使用的牙膏、洗面奶、沐浴露及病人所服用的各种药物，经过人类有意或无意识的直接排放及污水处理厂经过工艺没有完全去除掉的 PPCPs 物质都在威胁着我们的生态环境及健康。PPCPs 污染物进入环境后对环境生物可能产生的危害应该引起人们的重视。

1.3.1 生殖毒性

英国和美国的科学家发现,在许多污水处理厂及一些工厂的污水排水口附近河流

中出现大量鱼类的性别错乱、许多青蛙畸形等现象。研究人员认为,环境激素可能是导致这种现象发生的主要原因^[34],并且 PPCPs 是这种环境激素的一个重要来源。类固醇类雌激素已经被证实可引起水体中雄性鱼的卵黄蛋白原增加,并出现明显的雌性化^[35]。还有研究显示,即使是河水中含有 $1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的低剂量的人工合成雌激素乙炔雌二醇,也会干扰鱼类等正常的内分泌系统,并有可能导致鱼类的雌性化^[36]。环境激素对环境生物及人类的危害主要有以下几个方面:改变高等生物的性别比例、降低繁殖能力、致癌致畸作用^[37]。

日用化学品中的有机化学物质是主要的环境激素之一。与 DDT 等已经在多数国家被禁止或人们接触较少的化学产品相比,人们接触更多的是含有雌激素的日用化学品,包括各种塑料制品、香料、洗涤剂、稀释剂及表面活性剂等。这些物质在环境中不容易被生物降解,因此很容易通过食物链在生态系统中进行生物富集。

近些年对多环麝香毒性研究发现,许多多环麝香具有干扰内分泌的毒性^[38]。由人工合成的麝香类化合物许多具有遗传等毒性,首先其可以影响生物体的生殖系统。Carlsson 等^[39]用斑马鱼进行试验研究,其先将雌性斑马鱼与未经麝香酮暴露的雄性鱼交配产卵,然后将其持续 8 周摄入麝香酮,设定两个浓度梯度处理(低浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,高浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)来检测麝香酮在斑马鱼体内的生物蓄积能力和其对鱼类的生殖能力会产生如何的影响。研究结果显示,生殖能力与污染物的浓度存在剂量-效应关系,即随着污染物浓度增加,鱼类产卵能力逐渐降低。同时胚胎毒性试验结果显示,麝香酮可以使胚胎早期死亡率增加,平均存活时间减少。麝香酮对斑马鱼的生殖能力产生负面作用,扰乱了正常卵细胞的成熟和胚胎早期的生存。Gagne 等^[40]还研究了 $2.5 \sim 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的咖啡因、布洛芬、土霉素、萘普生、磺胺嘧啶和磺胺甲基异恶唑等化合物对虹鳟鱼的干细胞毒性,结果表明,上述化合物可以通过干扰 CYP3A(细胞色素酶 P450 的亚酶)的活性来影响虹鳟鱼肝细胞的氧化代谢过程,进而导致氧化损伤。F Gagné 等^[41]研究发现,抗菌剂三氯生可以对海洋双壳贝类紫贻贝的血细胞的正常功能以及消化腺多种酶的活性产生干扰。

1.3.2 其他生态毒性

PPCPs 对生物的其他生态毒性表现在对生物生长发育的影响及生态系统结构和功能等方面。毒性作用与其剂量、暴露途径以及生物的性别、种类等有很大关系。Francesco 等^[42]研究了 erythromycin(抗生素)、tetracycline(四环素)和 Ibuprofen(布洛芬)对蓝细菌和紫背浮萍生长情况的影响,得出以下结论:在浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时抗生素对蓝细菌的抑制率为 70%,对紫背浮萍的抑制率为 20%;而布洛芬在不同的环境浓度下对蓝细菌的生长发育都有明显的促进作用($10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时增长率 72%),但是对浮萍的抑制作用呈现出明显的剂量-效应关系($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时抑制率 25%)。此研究还确定了抗生素、四环素、布洛芬对其的 7 日半效应浓度分别为 5.6、1 和 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Wilson BA 等^[43]研究了三种 PPCPs 对淡水藻类的影响,结果表明,如果一个河流生态系统接纳了污水处理厂排出的市政污水,PPCPs 化合物会对藻类群落的功能与结构产生一定的影响,有可能改变食物网结构和营养物质的传递功能。

Sorenson^[44]和 Holten 等^[45]还分别对集约化经营的渔场中使用四环素类抗生素对藻类的毒性进行了研究,结果发现,绿藻相比铜绿微囊藻对四环素类抗生素的敏感性低两个数量级,Sorensen 对此做出了解释,铜绿微囊藻是一种淡水细菌,是原核生物,所以抗生素能够抑制其蛋白质合成;绿藻是真核生物,所以抗生素对其的抑制需要比较高的浓度。所以,四环素类抗生素对水生藻类来说,相当于中等毒性甚至强毒性化合物。

1.4 环境风险评价研究进展

20 世纪 60 年代,随着世界经济的发展,环境问题就变的日益突出。最初人们只重视环境危害出现以后的治理研究,然而很多有毒有害物质进入环境以后,将会对人体及环境造成重大的危害,有些危害几乎是不可逆转的^[46]。20 世纪 70 年代以后,环境保护的研究重点转移到污染物进入环境之前的风险管理,环境风险评价这一新兴领域应运而生。环境风险评价常指对有毒有害物质(化学品和放射性物质)危害人体健康和生态系统的影响程度进行概率估计,并提出减小环境风险的方案 and 对策。

1.4.1 环境风险评价的发展历史

环境风险评价兴起于 20 世纪 70 年代,主要集中在工业发达国家,尤其是美国环境风险研究非常突出^[47]。健康风险评价的初级形式早在 20 世纪 30 年代就已经出现,迄今为止,环境风险评价大致经历了以下 3 个阶段:

第一阶段:20 世纪 30~60 年代,环境风险评价处于初级萌芽阶段,其主要是定性的研究方法,采用毒物鉴别的方法进行健康风险分析。直到上世纪 60 年代,环境毒理学家开发出了一些定量分析的方法,以比较低的浓度暴露条件下进行健康风险评价^[48]。

第二阶段:20 世纪 70~80 年代,是健康风险评价的大发展时期。美国国家科学院及美国环保局(EPA)都取得了丰富的研究成果。其中具有重大影响的文件是 1983 年美国国家研究院出版的红皮书《联邦政府的风险评价:管理程序》,提出了环境风险评价的“四步法则”,即危害鉴别、剂量-效应关系评价、暴露评价和风险表征^[48]。这成为环境风险评价的指导性文件,目前已经被法国、荷兰、中国、日本等许多国家及国际组织接受并采用^[49]。

第三阶段:20 世纪 90 年代以来,由于新技术及新方法的不断应用,环境风险评价也在不断发展和完善,生态风险评价也慢慢成为了新的研究热点,伴随着相关基础学科的不断发

1.4.2 我国风险评价研究发展历程

我国风险评价研究工作起步较晚,是从上世纪 90 年代开始的,且以介绍和应用国外研究成果为主。虽然如此,风险评价工作在我国还是得到了较大的发展。90 年代以后,在许多部门法规和管理制度中已经出现了风险评价的相关内容。1993 年,国家环保局颁布了《中华人民共和国环境保护行业标准《环境影响评价导则(总则)》;1997 年,国家环境保护局、农业部、化工部联合发布的《关于进一步加强农药生产单位废水排放监督管理的通知》;2001 年,国家经贸委发布的《职业健康安全管理体系统指导意见》和《职业安全管理体系审核规范》。这都说明我国的风险评价工作正在不断的发展和完善。

1.4.3 风险评价的研究内容和研究方法

随着环境化学、环境毒理学、环境医学等学科的发展,人们越来越重视有毒有害物质对人体健康及生态系统的危害,随着相关的基础学科的快速发展,环境风险评价的研究内容和方法也在不断的发展和完善。

(1) 源项分析(Sources Analysis):即找出风险的来源,确定事故发生的原因和类型、事故发生的频率等。源项分析的主要研究方法包括初步危险分析法、故障树分析法、事件树分析法等^[50]。这几种方法中,以故障树分析方法应用最为广泛,不仅适用于定性分析,而且适用于定量分析,其特点是应用范围广和简明形象,体现了以系统工程方法研究风险问题的系统性、准确度和预测性。

(2) 危害判定(Hazard Identification):确定了事故风险源之后,就进入到人体健康风险评价和生态风险评价阶段。目前对健康风险评价和生态风险评价来说,研究最多的还是有毒有害化学物质的风险影响^[51]。危害判定,主要是判定某种污染物质对人体或生态系统造成的危害,并确定其危害的后果。常采用的评估方法是:确定其理化性质和接触途径与接触方式;结构活性关系;药物代谢动力学实验;短、长期动物实验;人类流行病学研究等。

(3) 剂量-反应评价(Dose-Response Assessment):剂量-反应评价是有毒有害物质暴露水平与暴露人群或生态系统中的种群、群落等出现不良效应发生率间的关系进行定量估算的过程。它主要研究毒性效应与剂量之间的定量关系,是环境风险评价定量分析的依据。目前关于人体健康风险评价的剂量-反应关系研究比较多,它是通过各种调查及实验数据为基础,通过一定的方法估算得出的。对于生态风险评价来说,由于生态系统非常复杂,目前的研究成果还不是很多。在健康风险评价体系中,常有以下两种评价方法:一是无阈效应(如癌)情况下,采用低剂量外推模型评价人群暴露水平所致的危险概率;二是有阈效应(如非致癌)情况下,通常计算参考剂量 RFD(即低于此剂量时,期望不会发生有害效应)。

(4) 暴露评价(Exposure Assessment):暴露评价的研究重点是研究人体(或其他

生物体)暴露于某一特定有毒化合物或有毒物理因素条件下,对暴露剂量的大小、频度及持续暴露时间和暴露的途径等进行测量、预测或估算的过程,是风险评价做出定量分析依据。暴露评价还要对接触的物体数量的大小、分布状况、活动情况、接触方式等不确定条件进行描述。暴露评价还必须考虑过去、现在和将来的可能暴露情况,应对不同时期使用不同的评价方法。最后,依据环境中污染物浓度的高低和分布状况、生物体的活动参数等,利用合适模型,就可估算出不同生物体在不同时期总的暴露量。所以在致癌的风险评价中常常计算人终生的暴露量^[49]。

(5)风险表征(Risk Characterization):风险表征是环境风险评价的最后一个环节,它必须把前面的资料和分析结果综合起来,以确定会产生有害结果发生的概率,可接受的风险水平以及评价结果的不确定性等。在健康风险评价体系中,风险表征对风险进行定量表达有两种方式:一是对于致癌效应用风险度表示;二是非致癌效应以风险指数表示。

1.4.4 风险评价方法

健康风险评价经过几十年的发展,风险表征方法也有了长足的进步,目前常用的风险表征方法有以下几种:

(1)商值法(Risk Quotients, RQ):是将实际检测到的或由模型估算出的实际环境暴露浓度与判断该物质的危险程度的毒性数据相比较,进而计算出暴露风险商值的方法。其比值大于1,说明有风险,比值越大,说明风险越大;比值小于1,说明处于安全范围,比值越小,说明危害程度越小。这种方法应用比较简单,适用于单一化合物的毒性风险评价。

(2)概率风险评价法(Probability Ecological Risk Assessment):是将每种化合物的暴露浓度和毒性数据作为独立的观测值,在此基础上做出概率统计。暴露评价和风险评价是概率效应评价的两个重要内容。暴露评价是通过计算概率来预测某种化合物的环境暴露浓度;效应评价是通过暴露在同种污染物中的物种,用物种敏感度的分布来估计某种数量的物种受影响时的污染浓度。

(3)多层次风险评价方法(Multi-level Risk Assessment):是把商值法和概率风险评价法想结合的、充分利用各种方法和手段进行从简单到复杂的风险评价方法。其过程是从一个假设开始,逐步过渡到接近现实的估计。初始的筛选评价可以快速的为以后的工作排出先后次序,其得到的评价结果往往高于环境中实际的浓度水平;如果筛选评价结果有高风险,就需要进入更高层次的评价;这个阶段的评价需要更多的资料及数据,使用更为复杂的评价方法和手段,以期得到更接近实际的环境条件,从而确定是否所预测的高风险仍然存在。

1.4.5 国内健康风险评价存在的问题

健康风险评价在国内发展已有 20 多年的历史,在估计物种受到潜在危险物质暴露浓度及由此导致的环境效应方面取得了很大的成就,但是环境风险评价还是存在着许多问题:

(1) 评价过程不够完整。有些风险评价仅是针对一个或若干个监测点有限的监测数据,简单的套用风险评价模型进行计算,缺少对受污染区域的实际调查和对污染源的准确分析;对计算的结果的表述也过于简单,许多都是仅列出风险的数值,缺乏对风险的构成进行详尽的分析。

(2) 评价内容较单一。多数风险评价仅包括污染物质通过某一种介质及某一种途径进入人体,并对人体产生健康危害等进行评价;而实际情况中,污染物质进入环境后会通过许多种介质多种途径对人体产生危害。而且评价因子大多为无机污染物,针对有机和微生物污染的评价还很少。多数风险评价都是针对地表水和空气的,而针对地下水及土壤污染的评价极少。

(3) 风险评价与污染区实际情况结合不紧密。国内现有评价大部分为简单套国外模型,很少根据我国污染区的实际情况对模型进行补充和改进,另外,对模型的参数研究也与西方国家的差距较大。

(4) 风险评价本身还不够完善,在实际的应用中遇到许多限制因素。许多评价只关注有毒化合物或放射性因素引起的癌症风险,往往忽视了其他的重要因素,如发病风险、致死率、累积影响、代际影响和更大范围内决定健康的因素。

1.5 海河流域简介

海河是我国的七大江河之一,拥有蓟运河、潮白河、北运河、永定河、大清河、子牙河、漳卫南运河等 7 条支流,最后汇集天津,注入渤海。海河水系与邻近的滦河水系及徒骇、马颊河水系共同组成了海河流域。

海河流域地处我国心脏地区,是全国政治、经济、文化的中心。海河流域包括北京、天津、河北、山西、山东、河南、内蒙古和辽宁 8 个省、自治区、直辖市的全部或部分地区,流域面积 31.8 万平方公里,占全国总面积的 3.3%。区域内人口稠密,大中城市众多,经济发达,是我国重要的工业和高新技术产业基地,在国家经济发展中占有十分重要的地位。其产业主要集中在金属冶炼、化学化工、机械电子、煤炭、电力及制药等领域,构成了以京津唐为原点,以京广、京沪铁路为线向四周辐射的工业生产布局。但是在经济高速增长背后,也导致环境的污染,如海河水体受到严重的污染,本流域的部分地区空气质量恶化等。海河流域人口稠密,在农村洗漱用水没有经过污水处理工艺处理直接排入河流,废弃的药品直接丢弃到环境中,会造成河流及土壤环境的污染。在城市中,通过污水处理厂净化没有完全去除掉的 PPCPs 化合物会

排入河流或者再次被人类饮用，污泥中也会吸附一定的 PPCPs，通过污泥施肥会把 PPCPs 物质带入土壤环境中。所以说，随着 PPCPs 物质消费量的不断增加，PPCPs 化合物在海河流域的污染会越来越严重的，但是我国现在还没有开始对此流域的 PPCPs 污染进行系统的调查，所以对海河流域进行一次 PPCPs 污染调查是很有必要的。

1.6 研究目的与意义

1.6.1 研究目的

药物和个人护理产品（PPCPs）类污染物是一个重要的环境问题。由于 PPCPs 与人类的生活密切相关，日常生活中大量的使用和排放势必会对环境造成污染。这类污染物主要是通过城市污水处理系统进入地表水体，或通过相关行业和人类生活污水的直接排放进入环境中。

海河流域资源丰富、工业密集、经济发展迅速，但是在经济高速增长的背后，也导致环境的污染，如海河水体受到严重的污染，本流域的部分地区空气质量恶化等。但是由于对本区域 PPCPs 研究的资料还比较少，所以有必要对本区域水体及沉积物中 PPCPs 的赋存状况进行一次调查。

北京市是海河流域最大的城市，人口稠密，工商业发达，城区河流不可避免的会受到包括 PPCPs 在内的各种污染物污染。目前还没有对北京城区内河流进行过大面积的 PPCPs 污染调查，本研究将会填补这方面数据的空缺。

1.6.2 研究意义

（1）本文建立了以超声波萃取后，经 SAX 柱净化去除样品中的杂质的方法，并运用高灵敏度的 HPLC-MS/MS 技术对样品进行检测。该方法操作简单，同时也保证了 10 种 PPCPs 的回收效果。该方法具有操作方便，回收率高，适合大批量样品的处理等优点。

（2）海河流域的污染问题一直备受世人的关注，但对区域 PPCPs 污染关注不多，但是由于本区域城市集中、人口稠密、经济发展迅速，加上人类不合理的生活、生产方式及相关产业直接排放污水，本区域的 PPCPs 污染势必将成为未来人们关注的焦点。因此有必要对本区域 PPCPs 的赋存状况进行全面的调查及相应的风险评价工作。本研究将为海河流域及此区域中的重要城市—北京水体中的 PPCPs 的赋存状况提供基础数据。

1.6.3 课题来源

国家水体污染控制与治理科技重大专项（2012ZX07203-006）；中国水利水电科学研究院院专项（环集 1233）；国家自然科学基金创新研究群体基金项目（51021066）。

1.6.4 技术路线

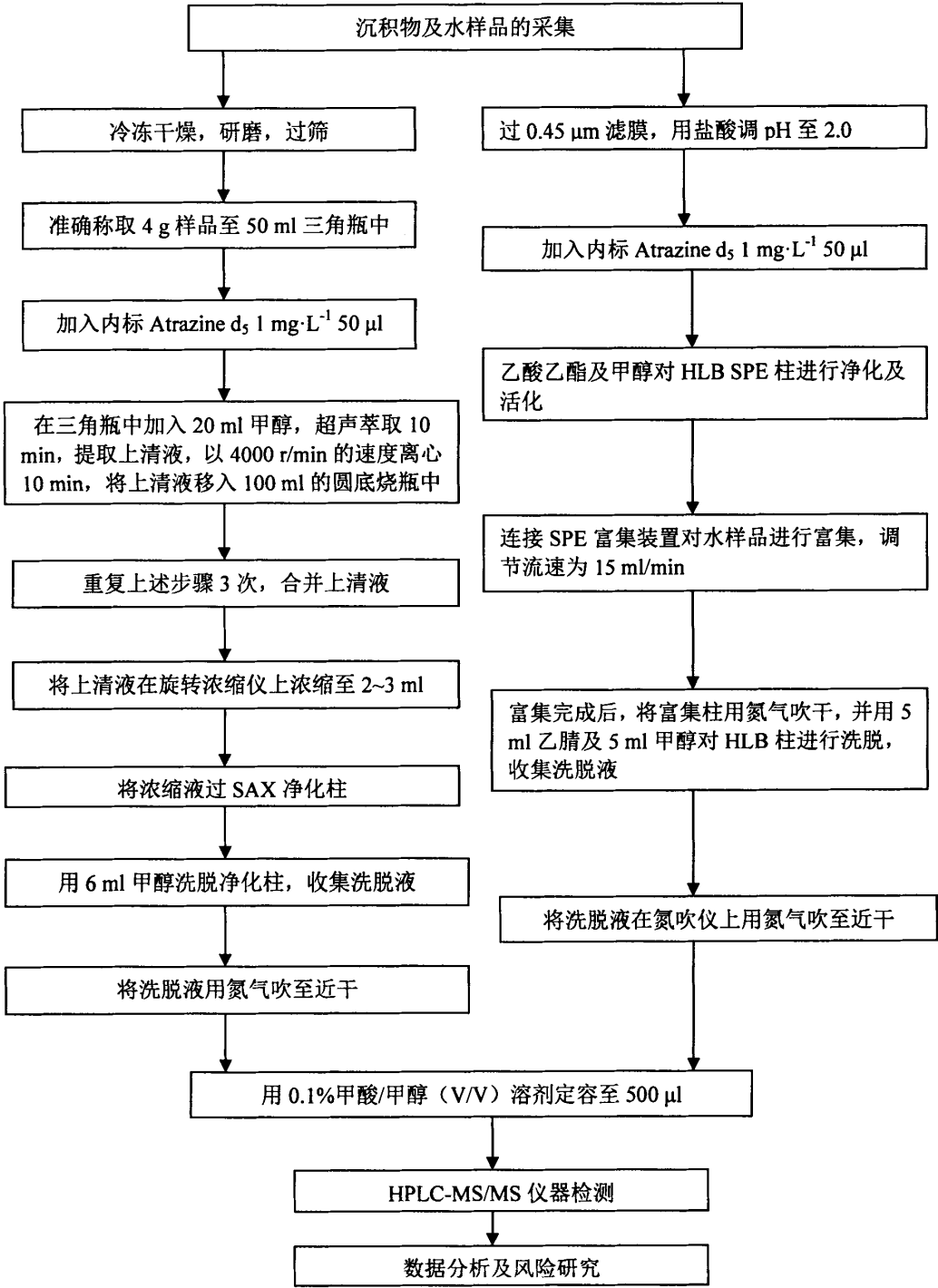


图 2 技术路线

Fig.2 Experimental Course

2 材料与方法

2.1 实验材料及仪器设备

2.1.1 实验材料

10 种 PPCPs 分别是对乙酰氨基酚(acetaminophen, 纯度 99.5%)、林可霉素(lincomycin, 纯度 99.0%)、甲氧苄啶(trimethoprim, 纯度 99.5%)、咖啡因(cafeine, 纯度 98.5%)、阿奇霉素(azithromycin, 纯度 97.0%)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, 纯度 99.5%)、泰乐菌素(tylosin, 纯度 98.0%)、地尔硫卓(diltiazem, 纯度 99.0%)、卡马西平(carbamazepine, 纯度 99.5%)、氟西汀(fluxetine, 纯度 99.0%) 标准品, 氘代阿特拉津(atrazine d5, 纯度 $\geq 99.5\%$)为回收率指示物, 均购自 Dr.Ehrenstorfer GmbH company (Germany)。上述标准品用乙腈或甲醇配成质量浓度为 $1500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 标准溶液, 用甲醇配成储备液备用。所有标准溶液储存于 -18°C 。甲醇、乙腈、乙酸乙酯和二氯甲烷均为农残级(J.T.Baker, Phillipsburg, USA), 甲酸(色谱纯, DIKMA), 实验用水均为超纯水(经 MilliQ 系统纯化, 电阻率为 $18.3\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

2.1.2 仪器设备

高效液相色谱仪, 1290, Agilent

质谱检测器, 6460, Agilent

超声波清洗机, Compact deluxe, TELSONIC

离心机, CF16RX II, HIACHI

冷冻干燥机, Alpha 2-4, CHRIST

SPE 固相萃取装置, Visiprep DL SPE, Supelco

Waters Oasis HLB 固相萃取柱, 500 mg, 6 mL, Waters

旋转浓缩仪, LABOROTA 4000, Heidolph

氮吹仪, N-EVAP-12, Organomation

2.1.3 液相色谱和质谱条件的确定

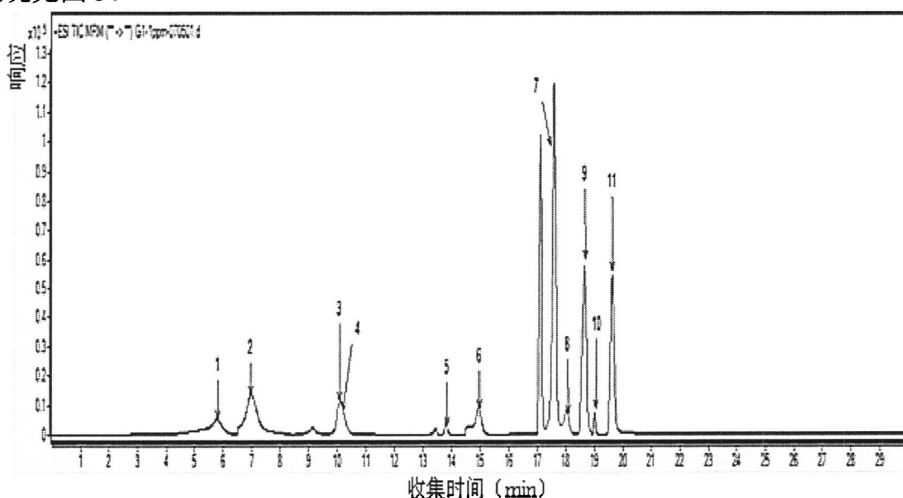
本研究参考 EPA 方法 1694, 首先选取超纯水与甲醇作为流动相, 又分别选取了 C18 反相柱 ($50\times 2.1\text{ mm}$, $5.0\text{ }\mu\text{m}$) 和 C18 反相柱 ($100\times 2.1\text{ mm}$, $3.5\text{ }\mu\text{m}$) 对目标化合物进行分离, 经过多次反复试验, 发现在这两种流动相的配比下 10 种目标化合物分离效果不理想; 在将流动相以超纯水与乙腈替代后, 发现 10 种化合物在使用 C18 反相柱 ($100\times 2.1\text{ mm}$, $3.5\text{ }\mu\text{m}$) 时, 能够较好的分离。经过多次反复试验, 终于确定了以下条件作为本实验的仪器方法。

色谱条件: ZORBAX Eclipse Plus C18 反相柱 (100×2.1 mm, 3.5 μm); 流动相: 0.1%甲酸/水 (体积比 V/V) 溶液 (A), 乙腈 (B), 流速为 0.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 梯度洗脱程序: 8% B 保持 6 min, 流速为 0.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 在 10 min 内由 8% B 增加至 30% B, 流速从 0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 0.35 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 随后在 14 min 内由 30% B 增加至 100% B; 进样量 10 μL , 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件: 电离源为电喷雾电离源 (ESI), 雾化器压力为 40 psi, 毛细管电压为 4000 V, 干燥气温度为 300 $^{\circ}\text{C}$, 流速为 9 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 检测方式为多反应监测 (MRM) 正离子模式。

2.2 色谱、质谱条件的选择和优化

根据 EPA 1694 方法, 选取 0.1%甲酸/水溶液 (体积比 V/V) (A) 和乙腈 (B) 作为流动相。根据梯度洗脱^[52, 53], 经过反复试验, 最终确定了 2.1.3 节所述梯度洗脱程序。在优化的梯度洗脱程序下, 10 种 PPCPs 以及氘代阿特拉津可进行较好的分离, 分离状况见图 3。



1, 对乙酰氨基酚 2, 林可霉素 3, 甲氧苄啶 4, 咖啡因 5, 阿奇霉素 6, 磺胺甲噁唑 7, 地尔硫卓 8, 泰乐菌素 9, 卡马西平 10, 氟西汀 11, 氘代阿特拉津

图 3 10 种 PPCPs 化合物及氘代阿特拉津 MRM 扫描图

Fig.3 MRM chromatogram of 10 PPCPs compounds and internal standard

将 10 种 PPCPs 及氘代阿特拉津母液用甲醇配成工作液混标, 首先进行全扫描 (MS2-Scan 模式), 找出准确的 $[M+H]^+$ 分子离子峰, 然后对其进行子离子扫描以获得二次碎裂产生的子离子。将分子离子和 2 个响应适中的子离子组成检测离子对, 以 MRM 模式进行检测, 在此基础上重点优化对灵敏度影响较大的碎裂电压 (Fragmentor) 和碰撞能量 (Collision Energy), 使选定的母离子和子离子组成的特征离子的丰度和比例达到最佳。优化后参数见表 3。

表 3 10 种 PPCPs 化合物及回收率指示物的质谱条件、检测限、标准曲线、回收率 (n=5) 及相对标准偏差

Table 3 Spectrometric parameters, detection Limit, Standard curve, recoveries and RSD of 10 PPCPs compounds and internal standard

化合物	母离子/ (m/z)	子离子/ (m/z)	碎裂 电压	碰撞 能量	检测限	R^2	添加浓 度	回收率	RSD
			/v	/ev	/ng·g ⁻¹		/ng·g ⁻¹	%	%
对乙酰氨基酚	152	110.0	90	15	0.46	0.9984	20	83.8	2.0
		65.0	90	35			400	94.9	2.3
林可霉素	407.1	359.1	110	15	0.28	0.9997	20	93.7	1.7
		126.0	110	25			400	96.9	3.8
甲氧苄啶	291	261.0	110	25	0.55	0.9997	20	110.6	3.9
		230.0	110	25			400	103.1	5.3
咖啡因	195	138.0	110	15	0.55	0.9994	20	98.1	5.0
		110.0	110	25			400	89.7	2.6
阿奇霉素	749.3	591.2	130	30	4.46	0.9935	20	65.0	5.2
		375.2	130	35			400	67.4	18.0
磺胺甲噁唑	254	156.0	110	15	0.75	0.9983	20	103.4	17.5
		92.0	110	25			400	97.6	5.8
泰乐菌素	916.3	772.2	110	35	1.04	0.9993	20	61.1	3.5
		174.0	110	35			400	66.4	17.5
地尔硫卓	415	178.0	130	25	0.12	0.9998	20	125.8	5.6
		150.1	130	25			400	126.7	3.0
卡马西平	237	194.0	110	15	0.20	0.9949	20	72.5	6.8
		179.0	110	35			400	82.8	11.5
氟西汀	310	148.1	110	5	3.57	0.9999	20	128.5	5.8
							400	90.7	14.9
atrazine d5 (替代内标)	221	179.0	110	15	0.23	0.9999	20	92.1	8.9
		137.0	110	15					
		101.0	110	15			400	95	5.0

2.3 样品前处理步骤

(1)超声萃取：取 4.0 g 样品至 50 mL 的洁净三角锥瓶中，加入 20 mL 甲醇，30℃水浴中超声萃取(功率：80%×200 W) 15 min。

(2)离心净化：将上述上清液移入 50 mL 离心管中，以 3000 r·min⁻¹ 的速度离心 5 min，将上清液移至 100 mL 圆底烧瓶中。重复上述萃取步骤三次。将收集到的萃取液在气压 350 mbar、水温 50℃的条件下旋转浓缩至 2~3 mL 待 SPE 净化。

(3)SPE 净化：SAX (500 mg, 3 mL) 净化柱依次使用乙酸乙酯及二氯甲烷各 5 mL 清洗，10 mL 甲醇浸泡 30 s 进行活化，萃取液通过净化柱后使用 5 mL 甲醇淋洗净化柱。

(4)样品定容：将收集到的洗脱液在 50℃水浴中使用缓和氮气吹干，使用 0.1%甲酸/甲醇（体积比 V/V）溶液定容至 500 μL，待 HPLC-MS/MS 检测。

2.4 固相萃取条件的选择和优化

2.4.1 萃取溶剂的选择

选取 EPA 1694 方法及其他研究中提到的甲醇^[54]、乙腈^[55]和二氯甲烷^[56, 57]为萃取溶剂，进行回收率实验。根据萃取溶剂的不同,实验分为 3 组，每组 5 个样品和 1 个实验空白。根据 2.3 节所述步骤进行样品的前处理，并对其进行检测，3 种萃取溶剂的回收率如图 4 所示。

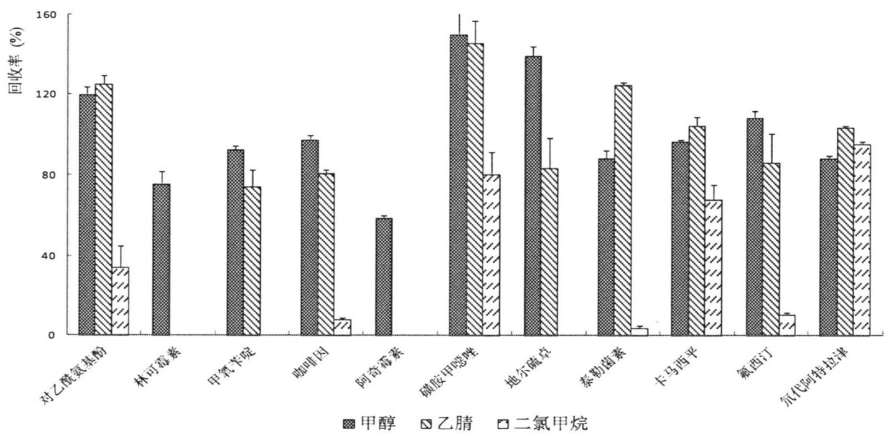


图 4 3 种萃取溶剂的回收率结果比较

Fig.4 Recoveries of 10 PPCPs using three kinds of extraction solvent

从图 4 中可以看出，甲醇对 10 种 PPCPs 及氘代阿特拉津的回收率都比较好，回收率范围为 58.9~154.0%，满足 EPA 1694 方法对回收率的要求。而乙腈和二氯甲烷对林可霉素和阿奇霉素的回收率几乎为零，二氯甲烷对甲氧苄啶、地尔硫卓等化合物的回收率也几乎为零，造成这种现象的原因可能是林可霉素与阿奇霉素较难溶于乙腈或

二氯甲烷，甲氧苄啶与地尔硫卓较难溶于二氯甲烷，而甲醇对 10 种 PPCPs 及氘代阿特拉津都有很好的溶解作用，因此，研究中选取甲醇作为萃取溶剂。

2.4.2 去色素填充柱的选择

本实验选用填料为 SAX 的阴离子交换柱（500 mg，3 mL）及填料为 PC/NH₂（500 mg，6 mL）为净化柱，用乙酸乙酯和二氯甲烷各 5 mL 依次对净化柱进行清洗，然后用 10 mL 甲醇对柱子进行活化，将萃取液移入填充柱，并用 5 mL 的甲醇进行洗脱，回收率结果如图 5 所示。

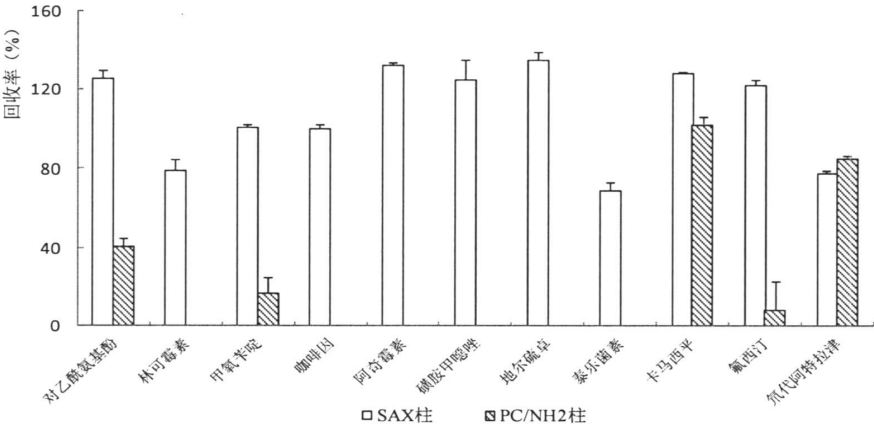


图 5 SAX 净化柱与 PC/NH₂ 净化柱回收率结果

Fig.5 Recoveries of 10 PPCPs using SAX and PC/NH₂ purification column

实验结果表明，PC/NH₂ 柱具有去除色素的作用，但是从回收率结果来看，PC/NH₂ 柱除卡马西平及氘代阿特拉津的回收率较好外，对其它化合物的回收率较差。造成这种结果的原因可能是 PC/NH₂ 柱的填料对 10 种 PPCPs 化合物的吸附作用较强，化合物不容易被洗脱。而 SAX 阴离子交换柱效果较好，能有效去除样品中的色素，且 10 种 PPCPs 及氘代阿特拉津的回收率在 77.6~134.4%之间，且方法简便，适合大批量样品的处理，所以本实验选取了 SAX 阴离子交换柱。

2.4.3 洗脱溶剂的用量选择

根据 EPA 1694 方法，选取甲醇作为 SPE 柱洗脱溶剂。每个样品分别收集前 5 mL 与后 5 mL 洗脱液，最终定容至 1 mL 进行检测，实验结果见表 4。

表 4 10种PPCPs化合物前 5 mL与后 5 mL洗脱液回收率结果 (n=4)

Table 4 Recoveries of 10 PPCPs in the first 5 mL and the later 5 mL solvent (n=4)

化合物	前5 mL	后5 mL
	平均回收率 (%)	平均回收率 (%)
对乙酰氨基酚	109.50	N.D.
林可霉素	69.33	N.D.

甲氧苄啶	85.98	N.D.
咖啡因	77.18	N.D.
阿奇霉素	149.72	N.D.
磺胺甲噁唑	103.35	N.D.
泰乐菌素	72.26	N.D.
地尔硫卓	115.32	N.D.
卡马西平	91.72	N.D.
氟西汀	102.60	N.D.
氘代阿特拉津	94.50	N.D.

N.D.: 未检出

前5 mL收集样品的回收率范围69.33~149.72%，后收集的5 mL样品中没有检测出目标化合物，说明5 mL的甲醇可以将目标化合物洗脱下来，且回收率较好，所以本实验选用溶剂用量为5 mL。

2.5 精密度及回收率实验

为了确定整个方法的准确性及可重复性，根据相关文献^[58-60]，准确称取 4.0 g 石英砂作为样品基质，选取 2 个加标浓度级别，分别为 20 和 400 ng·g⁻¹。根据 2.3 节中的步骤对样品进行处理，每个浓度水平 5 个重复，用来考察方法的总体回收率和重现性；每个浓度水平添加 2 个空白样品用来检验实验过程是否会带来干扰。回收率指示物氘代阿特拉津在分析前加至石英砂中对整个实验过程进行质量控制。10 种 PPCPs 及氘代阿特拉津的回收率及 RSD 见表 3 所示：20 ng·g⁻¹ 样品，其回收率为 61.1~128.5%，RSD 为 1.7~17.5% (n=5)；400 ng·g⁻¹ 样品，其回收率为 66.4~126.7%，RSD 为 2.3~18.0% (n=5)。由表 3 可知，该方法具有较好的重现性，精密度和回收率也符合要求。

2.6 线性关系与检测限

配制 5、10、50、100、200、500 ng·g⁻¹ 的标准溶液，根据子离子定量，10 种 PPCPs 及氘代阿特拉津的线性关系 $R^2>0.99$ ，方法的最低检测限以 3 S/N 来进行统计，最低检测限范围 0.12~4.46 ng·g⁻¹。方法的线性关系及检测限都满足 EPA 1694 方法的要求，

可以满足本研究中样品检测的需要。线性关系及最低检测限如表 3 所示。

2.7 实际沉积物样品中目标化合物分析

利用本文建立的方法对海河流域徒骇河和独流减河表层沉积物进行检测。结果显示，该方法可以去除土壤中的色素，并且添加的回收率指示物有较好的回收效果，检测结果见表 5。

表 5 10 种 PPCPs 化合物徒骇河与独流减河表层沉积物中的含量统计结果 ¹⁾(几何均值)/ ng·g⁻¹ dw
Table 5 Statistical results of 10 PPCPs (GM) in the sediment samples from Tuhai and Duliujian River, China/ ng·g⁻¹ dw

化合物	徒骇河	独流减河
对乙酰氨基酚	67.38	24.97
林可霉素	0.69	<0.28
甲氧苄啶	<0.55	9.39
咖啡因	2.76	518.86
阿奇霉素	59.01	<4.46
磺胺甲噁唑	12.15	2.18
泰乐菌素	<1.04	<1.04
地尔硫卓	75.37	33.12
卡马西平	<0.20	<0.20
氟西汀	<3.57	<3.57

在独流减河中有对乙酰氨基酚 (24.97 ng·g⁻¹ dw (干重))、甲氧苄啶 (9.39 ng·g⁻¹ dw)、咖啡因 (518.86 ng·g⁻¹ dw)、磺胺甲噁唑 (2.18 ng·g⁻¹ dw) 及地尔硫卓 (33.12 ng·g⁻¹ dw) 的检出；而在徒骇河中有对乙酰氨基酚 (67.38 ng·g⁻¹ dw)、林可霉素 (0.69 ng·g⁻¹ dw)、咖啡因 (2.76 ng·g⁻¹ dw)、阿奇霉素 (59.01 ng·g⁻¹ dw)、磺胺甲噁唑 (12.15 ng·g⁻¹ dw) 及地尔硫卓 (75.37 ng·g⁻¹ dw) 检出，说明本方法可以应用于检测沉积物中的 PPCPs 污染物。

2.8 结论

本研究基于 EPA 1694 方法，对样品萃取与净化过程进行改进，采用超声波萃取与 HPLC-MS/MS 联用技术，建立了 10 种 PPCPs 同时分析的高灵敏度检测方法。该

方法具有检测限低和回收率高的特点，并成功应用于海河流域表层沉积物的 10 种 PPCPs 污染物的检测。

3 海河流域典型河流表层沉积物中 10 种 PPCPs 的检测

3.1 仪器使用条件

Agilent 1290/6460 HPLC-MS/MS 的高效液相色谱采用无分流进样方式,载气为高纯 N_2 , 恒流 0.2 mL min^{-1} , 进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。毛细管电压为 4000 V , 干燥气温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 流速为 $9\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。PPCPs 采用电喷雾正离子 (ESI+) 模式分析, Atrazine D5 作为回收率内标, 其定量离子为 $m/z\ 179.0$ 、 $m/z\ 137.0$ 和 $m/z\ 101.0$ 。梯度洗脱程序为: 8% B 保持 6 min , 流速为 $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 在 10 min 内由 8% B 增加至 30% B, 流速从 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 $0.35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 随后在 14 min 内由 30% B 增加至 100% B。

3.2 样品的采集与处理

样品采集于 2010 年 9 月至 11 月, 在海河流域 13 条主要支流的上、中、下游分别布设 3~4 个采样点, 采集 13 条支流的 42 个表层沉积物样品 (见图 6)。每个样品称重 0.2 kg , 经冷冻干燥, 研磨过 200 目筛后备用。准确称取 3 g 样品至 50 mL 干净锥形瓶中, 按以下步骤进行萃取: 加入 20 mL 甲醇, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中超声 15 min , 将上清液移入 50 mL 的离心管中, 转速 $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min , 将上清液移入 100 mL 的圆底烧瓶中。重复上述萃取步骤三次。萃取液在旋转浓缩仪 (350 mbar , $50\text{ }^\circ\text{C}$) 中浓缩至 $2\sim 3\text{ mL}$, 待净化。净化柱依次用 5 mL 乙酸乙酯和 5 mL 二氯甲烷清洗, 10 mL 甲醇活化。加入萃取液的净化柱(DIKMA SAX)用 6 mL 甲醇淋洗, 将收集到的洗脱液在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中使用氮气吹至近干, 用 0.1% 的甲酸: 甲醇 (V/V) 定容至 $500\text{ }\mu\text{L}$, 待测。

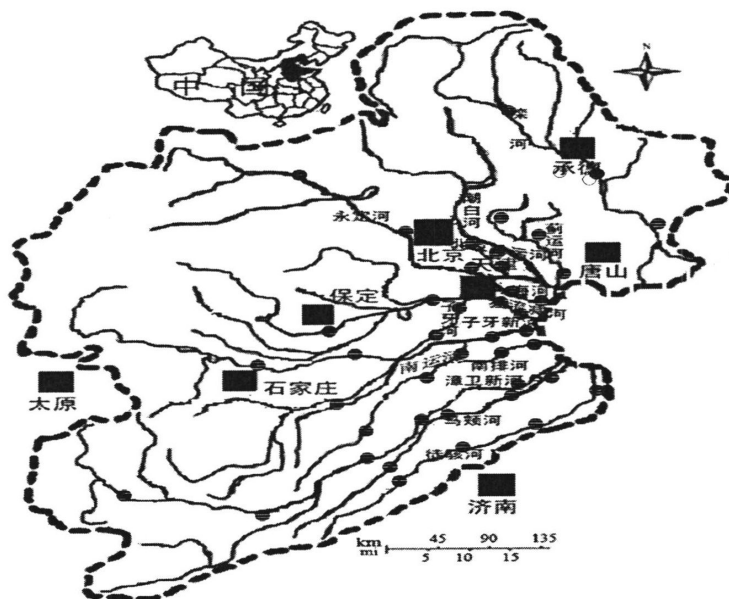


图 6 海河流域 13 条河流采样示意图

Fig. 6 Sampling sites from 13 principal tributaries of Haihe river

3.3 质量保证与控制

玻璃器皿依次用自来水、重铬酸钾洗液浸泡、热自来水和去离子水漂洗，再用烘箱烘干，使用前用丙酮润洗。每 5 个样品添加一个溶剂空白和程序空白，避免背景污染。回收率指示物 Atrazine D5 的回收率为 72.9%~110.7%；10 种 PPCPs 的定量标准曲线的浓度包括 1、10、25、50、100、200 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ，线性相关系数的平方 $R^2 > 0.99$ 。样品的最低检测限（LOD）以 3 倍信噪比（S/N）计算。

3.4 统计分析

样品中 PPCPs 的含量低于 LOD 时，采用 $1/2$ LOD 来进行统计计算。统计分析软件为 SPSS（Ver.17.0），几何均值用来描述 PPCPs 在样品中的平均含量。在超过 30% 的样品被检出时，对样品的检测值进行统计分析。

3.5 数据分析

采集海河流域 13 条主要河流 42 个表层沉积物样品，使用高分辨率的高效液相色谱-串联质谱仪对沉积物样品中 10 种 PPCPs 进行检测，得到如下结果，见表 6。

表 6 PPCPs 在海河流域 13 条主要河流表层沉积物中的含量统计结果（几何均值）¹⁾/ng·g⁻¹ dw
 Table 6 Statistical results of PPCPs (GM) in the sediment samples from 13 principal tributaries of the Haihe River, China/ng·g⁻¹ dw

化合物	子牙新河	南排河	漳卫新河	马颊河	徒骇河	南运河	独流减河	子牙河	北京排 污河	永定新河	潮白新 河	蓟运河	滦河	ΣPPCs
对乙酰氨基酚	118.02	1.35	N.D.	6.20	67.38	44.45	24.97	10.09	22.08.	2.41	26.69	30.96	33.82	388.65
林可霉素	85.72	8.28	0.23	N.D.	0.69	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	96.18
甲氧苄啶	8.68	11.11	N.D.	N.D.	N.D.	80.31	9.39	17.85	52.11	58.06	11.22	62.21	112.88	424.65
咖啡因	140.95	2.43	364.97	N.D.	2.76	N.D.	518.86	97.97	16.55	254.70	5.72	185.2	148.46	1739.12
阿奇霉素	249.31	51.42	314.93	N.D.	59.01	N.D.	N.D.	23.52	9.49	21.16	N.D.	21.33	217.92	977.01
磺胺甲噁唑	55.30	2.58	11.00	N.D.	12.15	N.D.	2.18	3.78	8.06	8.64	14.21	1.42	6.48	126.55
卡马西平	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.48	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.68
地尔硫卓	19.40	4.40	41.96	37.55	75.37	43.51	33.12	40.82	27.52	31.67	30.00	31.97	35.36	452.65
泰乐菌素	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.56	1.59	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.65
氟西汀	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	24.08	N.D.	6.86	N.D.	N.D.	50.58
ΣPPCs	679.77	83.96	735.98	49.43	220.02	173.68	593.28	197.62	162.10	379.17	97.67	335.62	557.45	4265.71

1)PPCPs=pharmaceuticals and personal care products; 未检出的 PPCPs 在统计分析时用 1/2LOD 代替; N.D.: 未检出

根据表 6 的统计结果, 咖啡因为海河流域各主要支流中的优势污染物, 占 10 种 PPCPs 总量的 40.77%, 阿奇霉素、地尔硫卓、甲氧苄啶及对乙酰氨基酚的含量也较高, 分别为 977.01、452.65、424.65 及 388.65 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$, 4 种化合物占 PPCPs 总量的 52.58%, 卡马西平及泰乐菌素占的比重较小。

漳卫新河、子牙新河、独流减河及滦河中检测出 10 种 PPCPs 的浓度较高, 分别为 735.98、679.77、593.28 及 557.45 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ 。

3.6 讨论

PPCPs 在本研究中所采集的海河流域河流表层沉积物中被检出, 且其在子牙新河 (679.77 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$)、漳卫新河 (735.98 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$)、独流减河 (593.28 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$)、滦河 (557.45 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$)、蓟运河 (335.62 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$) 及永定新河 (379.17 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$) 表层沉积物样品中的含量较高, 其中, 咖啡因占 10 种 PPCPs 总量的 40.77%, 为海河流域各主要支流的优势污染物; 阿奇霉素、地尔硫卓、甲氧苄啶及对乙酰氨基酚的含量也较高, 4 种 PPCPs 占海河流域各支流中 PPCPs 总量的 52.58%; 结果说明通过人类直接排放、污水处理厂出水或地表径流携带等途径, 海河流域已经受到 PPCPs 污染物的影响, 且受区域内不同产业经济的影响, 流域内各主要支流的污染来源和现状也有所差异。

海河流域地域辽阔, 流域面积达 31.8 万 km^2 , 占全国总面的 3.3%。区域内人口众多, 工农业及水产养殖业发达, 因此受区域不同产业经济的影响, 流域内各主要支流的 PPCPs 的污染来源、污染现状也有差异。子牙新河 (679.77 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$)、漳卫新河 (735.98 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$)、独流减河 (593.28 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$) 及滦河 (557.45 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$) 表层沉积物样品中 PPCPs 的检出含量较高, 占海河流域 PPCPs 总量的 60.17%; 咖啡因、甲氧苄啶、阿奇霉素及地尔硫卓等药物的检出含量较高, 占 PPCPs 总量的 52.58%。

3.6.1 咖啡因

咖啡因是一种常见的中枢兴奋药, 对大脑皮层具有选择性兴奋作用, 常在咖啡、茶、巧克力及可乐型饮料中用作兴奋剂、苦味剂和香料; 咖啡因也是一种重要的解热镇痛药, 复方阿司匹林的主要成分之一。本实验检出咖啡因在海河流域各主要支流中的含量较高, 为 N.D.~518.86 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$, 占 10 种 PPCPs 总量的 40.77%。咖啡因在当今社会使用非常广泛, 每年生产的含咖啡因的商品达到成千上万吨^[61]。人类不合理的生活方式: 如生活污水直接排入河流, 过期的药物直接丢入下水道或者直接丢入环境中, 经过雨水冲刷和直接排入河流可能进入水环境, 造成水体中 PPCPs 的污染。由于咖啡因较高的水溶解性 (21.7 g/L) 及难挥发性, 人类直接或间接丢弃在水环境中的咖啡因会在水环境中长时间的存在^[62]。实验发现咖啡因在独流减河 (518.86 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$) 和漳卫新河 (364.97 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$) 等河流沉积物中的检测浓度较高。独流减河流经天津市区南侧, 是静海县的主要泄洪河道之一, 流经岳家园、四小屯、管铺头、团泊

洼等生活基地,当地居民的生活废水直接排放入河流或排入市政污水处理系统,没有被完全去除的咖啡因随出水系统汇入河流,可能是造成独流减河中咖啡因浓度较高的主要原因。近些年来,漳卫新河沿岸经济发展迅速,特别是滨海地区发展更为迅猛,然而经济发展的背后也伴随着环境的污染,随着上游排污量的增加,再加之沿岸居民生活废水直接排放入漳卫新河中,漳卫新河已经受到包括咖啡因在内的污染。

3.6.2 对乙酰氨基酚

对乙酰氨基酚为解热镇痛药,也是最常用的非抗炎解热镇痛药,解热作用与阿司匹林相似,特别适合于不能应用羧酸类药物的病人,常用于感冒、牙痛等症。本实验检出对乙酰氨基酚在海河流域主要支流沉积物中的含量为 $N.D. \sim 118.02 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, 占海河流域 10 种 PPCPs 总量的 9.11%。对乙酰氨基酚在当今社会使用非常广泛,目前国内医药市场上有多达百余种药物含有对乙酰氨基酚成分,对乙酰氨基酚单、复方制剂产品全国产量已超过 200 亿片(粒),在全国 14 个大城市医院用药普及率达 95% 以上^[63]。实验发现对乙酰氨基酚在子牙新河($118.02 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)中的含量较高,可能是由于子牙新河流经献县、河间、大城、青县和黄骅等主要的居民聚集区,城市生活污水或相关产业污水直接排入河流造成子牙新河中对乙酰氨基酚含量较高。

3.6.3 抗生素

抗生素在人类医用药物使用量中居第 3 位、占处方药总量的 6% 以上^[64],在兽药中的用量比例高达 70% 以上^[5],医用和兽用抗生素的大量使用造成了抗生素在环境中广泛的分布。

林可霉素是一种常用的抗生素,常以盐酸盐的形式存在,作为抗生素用于人类或动物,对革兰氏阳性菌有很好的治疗效果。由于林可霉素具有治疗效果好且售价较低的优势,其在日常生活中的应用非常广泛。此外,林可霉素被生物体吸收量相对较低,导致大量未经吸收利用的药物通过排泄过程直接进入污水处理系统进而进入环境中。研究表明,林可霉素的光解和水解降解率很低^[65],进入水环境的林可霉素可较长时间的存在于河流水体及沉积物中。本实验检出林可霉素在海河流域 13 条主要支流中的含量为 $N.D. \sim 85.72 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$ 。林可霉素在子牙新河($85.72 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)中的浓度较高,为子牙新河的主要污染物。

甲氧苄啶是一种抗菌增效药,抗菌谱广而效力强,对多种革兰氏阳性和阴性细菌有较好的治疗效果。实验发现甲氧苄啶在滦河($112.88 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)表层沉积物中的检测浓度较高,是主要的 PPCPs 污染物。滦河流域的潘家口水库和大黑汀水库有大量的网箱水产养殖,水产养殖中为预防水产疾病大量使用甲氧苄啶作为抗菌剂,从而造成滦河表层沉积物中的甲氧苄啶含量较高。这与 Le^[66]在越南的某养虾场的底泥中检测出甲氧苄啶等 4 种抗生素浓度较高的结果相一致。

地尔硫卓为钙离子通道阻滞剂，主要用于心绞痛、轻中度高血压、肥厚性心肌病、心动过速等症；地尔硫卓在海河流域 13 条主要支流中都有检出，为 $4.40\sim 75.37\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ 。地尔硫卓在徒骇河沉积物中浓度较高，为 $75.37\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ ，可能是由于徒骇河附近有医院污水汇入，造成徒骇河中地尔硫卓浓度稍高。

磺胺甲噁唑、卡马西平、泰乐菌素及氟西汀等化合物在海河流域 13 条河流中检测浓度较低，可能是因为这几种化合物半衰期较短且河流表层沉积物中没有持续的输入^[67]。Zhang 等^[68]研究表明，磺胺甲噁唑及氟西汀等化合物由于沉积物中的多种微生物加快了其降解，其在沉积物中的降解速率快于在水中的降解速率，这一事实支持采集的表层沉积物中这几种化合物浓度较低的现象。

3.7 国内外河流沉积物中 PPCPs 含量比较

由于目前国际上还没有关于 PPCPs 的沉积物标准限值，为了更好的了解当地沉积物中 PPCPs 的污染现状，将研究结果与国内外最近的研究结果作比较(见表 7)，发现海河流域 13 条河流表层沉积物中 PPCPs ($\Sigma\text{ PPCPs } 49.43\sim 735.98\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$) 与国外报道基本处于同一水平。

3.8 结论

海河流域 13 条主要河流表层沉积物中 PPCPs 的污染种类、污染水平差异较大，含量为 $49.43\sim 735.98\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ ，其中漳卫新河表层沉积物中 10 种 PPCPs 的检出浓度最高 ($735.98\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)，马颊河表层沉积物中 10 种 PPCPs 的检出浓度最低 ($49.43\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)。咖啡因、阿奇霉素、地尔硫卓、林可霉素及对乙酰氨基酚的含量在海河流域沉积物中检出浓度较高，从总体上看，海河流域受 10 种 PPCPs 的污染程度处于中等水平，需要引起有关部门的重视。如修建污水处理厂，集中处理生活污水及市政污水；对医院等重点单位的污水排放实行严格的管理制度，集中处理医用废水；农业及渔业部门需要对禽畜饲养和水产养殖业进行监督和引导，在禽畜饲养和渔业生产中防治过量使用抗生素；加强河流水质及生活饮用水水质的检测等。

表 7 表层沉积物中 PPCPs 的国际比较/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$
Table 7 Levels of PPCPs among sediments in various localities in other countries/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$

化合物	采样时间 (年)	国家	PPCPs 含量	文献
对乙酰氨基酚	2009	加拿大	454.00	[68]
	2010	中国	N.D.~118.02	本研究
咖啡因	2009	加拿大	31.00	[68]
	2001	美国	248.00~643.00	[69]
	2010	中国	N.D.~518.86	本研究
林可霉素	2008	德国	11.0~24.0	[59]
	2010	中国	N.D.~85.72	本研究
甲氧苄啶	2002	巴西	270.0~400.0	[70]
	2001	美国	26.00~60.50	[69]
	2010	中国	N.D.~112.88	本研究
阿奇霉素	1997	德国	200.0~900.0	[71]
	2001	美国	5.60~1220.0	[69]
	2010	中国	N.D.~314.93	本研究
磺胺甲噁唑	2008	加拿大	N.D.	[68]
	2001	美国	N.D.	[69]
	2010	中国	N.D.~55.30	本研究
地尔硫卓	2009	加拿大	0.50	[68]
	2001	美国	45.20~109.00	[69]
	2010	中国	4.40~75.37	本研究
泰乐菌素	2006	西班牙	N.D.	[52]
	2010	中国	N.D.~1.59	本研究
卡马西平	2009	加拿大	831.00	[68]
	2001	美国	163.00~238.00	[69]
	2010	中国	N.D.~0.48	本研究
氟西汀	2001	美国	171.00~258.00	[69]
	2010	中国	N.D.~24.08	本研究

4 北京城区河流水样中 10 种 PPCPs 的检测

4.1 仪器使用条件

Agilent 1290/6460 HPLC-MS/MS 高效液相色谱-串联质谱仪, 采用无分流进样方式, 载气为高纯 N_2 , 恒流 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量为 $5 \mu\text{L}$ 。毛细管电压为 4000 V , 干燥气温度为 300°C , 鞘气温度及流速为 250°C 和 $11 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化器压力为 45 psi 。PPCPs 采用电喷雾正离子 (Jet Stream ESI+) 模式分析, Atrazine D5 作为回收率内标, 其定量离子为 $m/z 179.0$ 、 $m/z 137.0$ 和 $m/z 101.0$ 。梯度洗脱程序为: 8% B 保持 6 min, 流速为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 在 10 min 内由 8% B 增加至 30% B, 流速从 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $0.35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 随后在 14 min 内由 30% B 增加至 100% B。

4.2 质量保证与控制

玻璃器皿依次用自来水、重铬酸钾洗液浸泡、热自来水和去离子水漂洗, 再用烘箱烘干, 使用前所有玻璃器皿均用丙酮润洗 2 次。每 5 个样品添加一个溶剂空白和程序空白, 避免背景污染。回收率指示物 Atrazine D5 的回收率为 70.6%~112.8%; 10 种 PPCPs 的定量标准曲线的浓度包括 5、10、25、50、100、200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性相关系数的平方 $R^2 > 0.99$ 。样品的最低检测限 (LOD) 以 3 倍信噪比 (S/N) 计算。

4.3 样品的采集与处理

样品采集于 2012 年 11 月, 采集北京城区 11 条河流及三海等水体 (如图 7) 的 44 个表层水体品 (每个样品 500 mL)。用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 调 $\text{pH} \leq 2$, 加入回收率指示物 Atrazine D5 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $50 \mu\text{L}$, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。连接 SPE 固相萃取装置进行样品富集, 调节流速为 $10 \sim 15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。5 mL 的乙腈及 10 mL 甲醇对富集后的 SPE 小柱进行淋洗, 将淋洗液收集到洁净的 K-D 浓缩管中。将洗脱液在氮吹仪上用缓和氮气吹至近干, 用 0.1% 甲酸/甲醇 (V:V) 定容至 $500 \mu\text{L}$ 用于下一步分析。

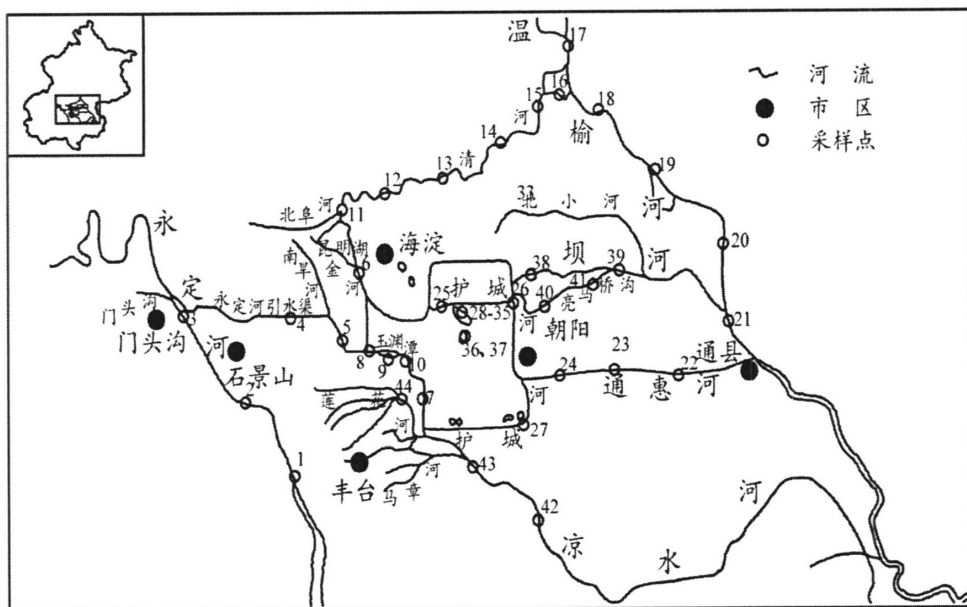


图 7 北京城区 12 条河（湖）采样示意图

Fig.7 Sampling sites from 12 principal rivers and lakes of Beijing

4.4 统计分析

样品中 PPCPs 的含量低于 LOD 时, 采用 $1/2$ LOD 来进行统计计算。统计分析软件为 SPSS (Ver.17.0), 几何均值 (G.M.) 用来描述 PPCPs 在样品中的平均含量。

4.5 结果与分析

采集北京城区 11 条河流及三海等水体中的 44 个表层水体品, 使用高分辨率的高效液相色谱-串联质谱仪对沉积物样品中 10 种 PPCPs 进行检测, 得到如下结果, 见表 8。

表 8 PPCPs 在北京城区 12 条主要河（湖）表层水体中的含量统计结果（几何均值）¹⁾ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
 Table 8 Statistical results of PPCPs (GM) in the surface water samples from 12 principal rivers of Beijing, China/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

化合物	永定河	永引渠	昆玉河	清河	温榆河	通惠河	护城河	三海	坝河	亮马河	凉水河	莲花河	Σ PPCPs
对乙酰氨基酚	22.46	8588.04	1051.24	1994.47	1747.54	2636.40	1046.25	3323.78	5548.62	3535.29	332.84	1059.28	30886.17
林可霉素	17.94	8.60	17.72	234.08	28.29	919.53	368.13	199.95	8.37	514.22	N.D.	N.D.	2317.09
咖啡因	8868.70	396451.47	33542.98	87914.86	456992.79	450744.10	150395.74	121017.94	444074.81	56775.61	227599.45	115808.48	2550186.92
甲氧苄啶	104.56	414.81	134.41	1515.97	888.54	877.58	484.86	328.89	246.50	1088.80	424.31	572.94	7082.18
阿奇霉素	2.23	786.80	23.59	1841.51	103.96	1397.60	777.30	1107.18	770.29	822.27	805.94	887.45	9326.11
磺胺甲恶唑	N.D.	92.02	3.73	145.29	32.08	64.92	1.01	N.D.	1.26	10.48	18.89	47.91	419.02
地尔硫卓	N.D.	N.D.	N.D.	23.05	0.15	52.30	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	23.88	114.96	214.76
泰乐菌素	N.D.	N.D.	N.D.	0.57	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.57
卡马西平	0.96	7.79	4.66	1495.07	709.66	989.00	2.13	N.D.	3.61	5.22	7439.00	8061.66	18718.87
氟西汀	1.79	309.77	12.74	322.39	43.39	280.64	1.79	88.35	223.45	205.80	202.69	202.67	1895.44
Σ PPCPs	9014.62	406659.90	34791.65	95487.27	460546.40	457962.60	153077.80	126067.50	450877.50	62958.27	236847.70	126756.00	2621052.84

N.D.: 未检出

从表 8 可以看出,对乙酰氨基酚、林可霉素、咖啡因、甲氧苄啶、阿奇霉素、磺胺甲噁唑、地尔硫卓、泰乐菌素、卡马西平和氟西汀的几何均值分别为 30886.17、2317.09、2550186.92、7082.18、9326.11、419.02、214.76、6.29、18718.87 和 1895.44 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,水体中不同 PPCPs 之间的含量差异较大。其中咖啡因在北京城区水体中的浓度最高,占到 PPCPs 总量的 97.30%,为北京城区水体的优势污染物;且对乙酰氨基酚(30886.17 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和卡马西平(18718.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)分别占 PPCPs 总量的 1.18%和 0.71%。

从各河流看,不同河流中 PPCPs 的总量差别较大,温榆河(460546.91 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)中 PPCPs 总量在 12 条河(湖)中最高,而永定河(9014.62 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)中 PPCPs 总量最低,二者总量相差有近百倍;10 种 PPCPs 在北京城区水体中的含量也相差较大,咖啡因(2550186.92 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)在北京城区水体中的总量最大,而泰乐菌素(0.57 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)在北京城区水体中仅在清河中检出,且浓度较低。

4.6 讨论

PPCPs 在北京城区 12 条河(湖)中的含量较高(Σ PPCPs 9014.62~460546.40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),其中温榆河、永引渠、通惠河、坝河和凉水河中的含量最高,分别为 460546.40、406659.90、457962.60、450877.50 和 236847.70 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中咖啡因的含量最高,约占北京城区水体 PPCPs 总量的 97.30%,为北京城区水体中的优势污染物。

北京是我国的政治、经济、文化中心,全市总面积 1.64 万 km^2 ,市区面积 0.14 万 km^2 ,北京市人口众多,工农业及水产养殖业发达。因此受不同区域、不同经济产业及布局的影响,北京城区水体中 PPCPs 的来源、污染现状也有差异。

4.6.1 咖啡因

咖啡因是一种常见的中枢兴奋药,对大脑皮层具有选择性兴奋作用,常在咖啡、茶、巧克力及可乐型饮料中用作兴奋剂、苦味剂和香料;咖啡因也是一种重要的解热镇痛药,复方阿司匹林的主要成分之一。本实验检出咖啡因在北京城区水体中浓度较高,如图 8 所示。

咖啡因在北京城区水体中的浓度范围为 8868.70~456992.79 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,占 10 种 PPCPs 总量的 97.30%。咖啡因在当今社会使用非常广泛,每年生产的含有咖啡因的商品达到成千上万吨^[61]。人类不合理的生活方式:如生活污水直接排入河流,过期的药物直接丢入下水道或者直接丢入环境中,经过雨水冲刷和直接排入河流可能进入水环境,造成水体中 PPCPs 的污染。由于咖啡因较高的水溶解性(21.7 g/L)及难挥发性,人类直接或间接丢弃在水环境中的咖啡因会在水环境中长时间的存在^[62]。Stefan^[72]于 2004 年在挪威污水处理厂出水中也检测到了较高浓度咖啡因的存在,为 20.00~293.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。并且没有经过污水处理厂的生活污水直接排入河流加剧了河流中 PPCPs 的污

染，在采样时发现北京城区河流沿岸有许多生活污水排水管道，这一事实支持采集的表层水体中咖啡因浓度较高的现象。

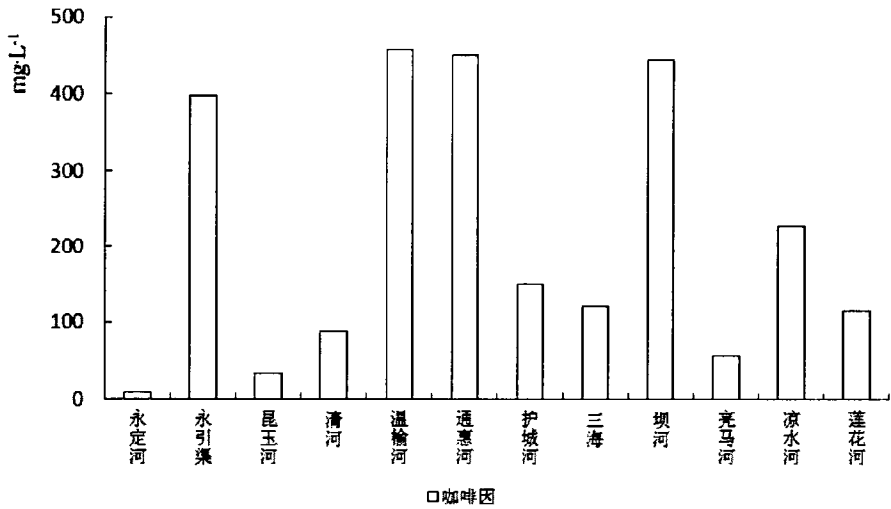


图 8 咖啡因在北京城区河流中的浓度
Fig. 8 Concentrations of caffeine from surface water in Beijing

4.6.2 镇痛药

对乙酰氨基酚为解热镇痛药，也是最常用的非抗炎解热镇痛药，解热作用与阿司匹林相似，特别适合于不能应用羧酸类药物的病人，常用于感冒、牙痛等症，在人类的日常生活中大量使用。Viviane^[72]在魁北克亚马斯卡河中检测对乙酰氨基酚的存在，且其浓度明显高于磺胺甲噁唑及氟西汀。本实验在北京城区水体中检测出了较高的对乙酰氨基酚浓度，如图 9 所示。

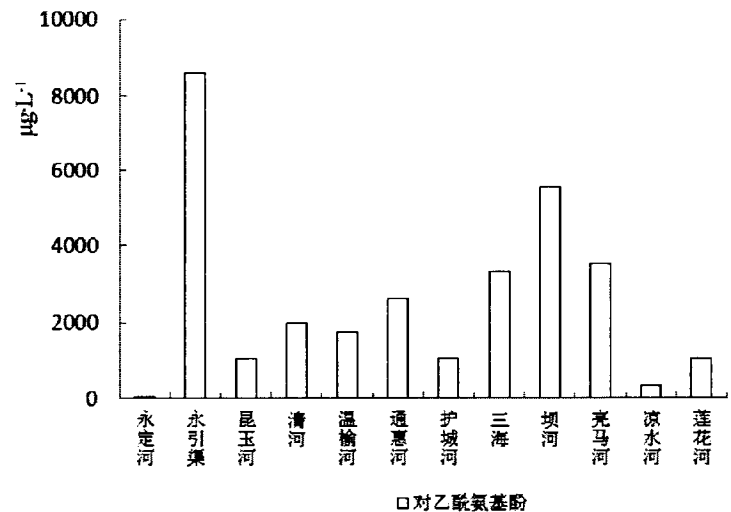


图 9 对乙酰氨基酚在北京城区河流中的浓度
Fig. 9 Concentrations of acetaminophen from surface water in Beijing

对乙酰氨基酚在北京城区水体中的浓度为 22.46~8588.04 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，占 10 种 PPCPs 总量的 1.18%。且在永引渠中的浓度最高，可能是由于永引渠沿岸有大量居民点，生活污水排污口较多，大量的生活污水没有经过处理直接排放至永引渠中，并且冬季水量较小，造成永引渠中对乙酰氨基酚的浓度较高。

4.6.3 抗生素

抗生素在人类医用药物使用量中居第 3 位、占处方药总量的 6%以上，在兽药中的用量比例高达 70%以上^[5]，医用和兽用抗生素的大量使用造成了抗生素在环境中广泛的分布。本实验在北京城区河流中检测出大量抗生素的存在，见图 10。

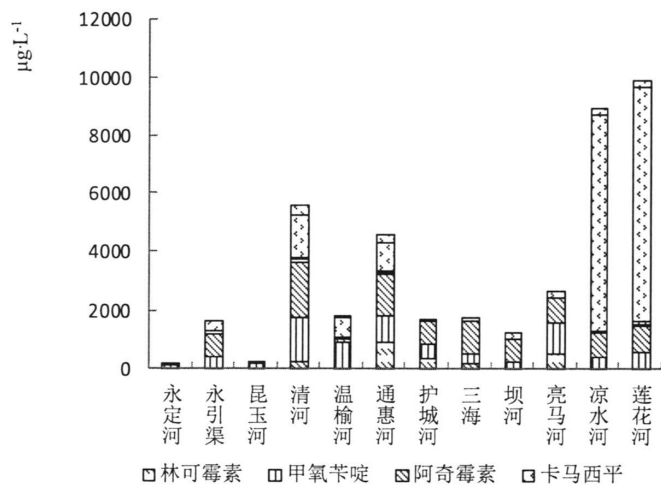


图 10 卡马西平、阿奇霉素、甲氧苄啶和林可霉素 4 种抗生素在北京城区河流中的浓度
Fig. 10 Concentrations of carbamazepine, azithromycin, trimethoprim and lincomycin from surface water in Beijing

林可霉素、阿奇霉素、卡马西平和甲氧苄啶 4 种抗生素占北京城区水体中 8 种抗生素总量的 93.68%，在抗生素中占支配地位。林可霉素是一种常用的抗生素，常以盐酸盐的形式存在，作为抗生素用于人类或动物，对革兰氏阳性菌有很好的治疗效果。由于林可霉素具有治疗效果好且售价较低的优势，其在日常生活中的应用非常广泛。此外，林可霉素被生物体吸收量相对较低，导致大量未经吸收利用的药物通过排泄过程直接进入污水处理系统进而进入环境中。

研究表明，林可霉素的光解和水解降解率很低^[65]，进入水环境的林可霉素可较长时间的存在于河流水体中。本实验在通惠河中检出林可霉素浓度（919.53 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）较高，可能是由于附近高碑店污水处理厂的出水排入通惠河，虽然污水处理厂能够去除一部分 PPCPs，但是其对林可霉素等 PPCPs 的去除率较低^[73]，所以在北京城区河流中还是检测出了较高浓度的林可霉素。

阿奇霉素是一种大环内脂类抗生素，可用于敏感细菌引起的各种感染；尽管阿奇

霉素在几天之内就能降解^[74],但是在北京城区水体中除永定河外还是检测出较高浓度阿奇霉素的存在,这可能是因为有新的阿奇霉素污染物汇入城市水体^[73]。

卡马西平为抗惊厥药,用于治疗癫痫大发作和精神运动性癫痫,还可治疗三叉神经痛。污水处理厂是卡马西平进入水环境的重要途径,卡马西平药物的处置也会通过流水侵蚀及地表渗流等方式进入水环境^[75], Ternes^[76]对污水处理厂及河流水进行了研究,在所研究的 30 个污水处理厂 20 条河流中都发现了卡马西平,且 90%以上的样品的浓度都达到 $3.70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。本实验发现卡马西平在凉水河 ($7439.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和莲花河 ($8061.66 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的浓度较高,可能是由于凉水河及莲花河附近有新的污染源的汇入。

甲氧苄啶是一种抗菌增效药,抗菌谱广而效力强,对多种革兰氏阳性和阴性细菌有较好的治疗效果;也可以治疗家禽细菌感染和球虫病;Conley^[77]在美国田纳西河检测到甲氧苄啶的存在, Kim^[78]在韩国河流中也检测到了甲氧苄啶,赵^[73]在我国北京某污水处理厂进水与出水中也检测出较高浓度甲氧苄啶的存在,本实验在清河中检测出甲氧苄啶 ($1515.97 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 浓度最高,可能与清河沿岸有未经处理的生活污水的持续汇入有关^[73]。

磺胺甲噁唑、地尔硫卓、氟西汀和泰乐菌素 4 种抗生素占北京城区水体中抗生素总量的 6.32%, 见图 11。

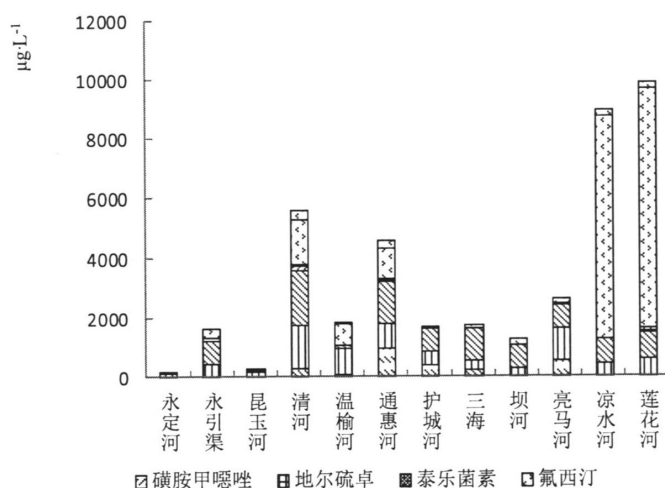


图 11 氟西汀、泰乐菌素、地尔硫卓和磺胺甲噁唑 4 种抗生素在北京城区河流中的浓度
Fig. 11 Concentrations of fluoxetine, tylosin, diltiazem and sulfamethoxazole from surface water in Beijing

磺胺甲噁唑又称新诺明,是一种光谱抗生素。对大多数革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有抑制作用,主要用于敏感菌引起的尿路感染、呼吸系统感染、肠道感染及局部软组织或创面感染等。地尔硫卓为钙离子通道阻滞剂,主要用于心绞痛、轻中度高血压、肥厚性心肌病、心动过速等症;磺胺甲噁唑 ($145.29 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和地尔硫卓 (114.96

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别在清河和莲花河中的浓度较高, 可能是因为这两条河流周围人口, 商业活动发达, 未经处理或处理不完全的生活及工业污水排入河流, 造成这两种抗生素在清河与莲花河中的浓度较高。氟西汀为新型的抗抑郁药, 其半衰期相对较长, 能达 4~16 d^[79]。实验发现, 在北京城区水体中, 除永定河与护城河没有检出氟西汀外, 其余各条河(湖)中都有检出, 说明氟西汀在人们的日常生活中使用广泛, 人类生活污水排入河流可能会造成水体中氟西汀的污染。泰乐菌素是一种我国常用的大环内脂类兽用抗生素, 对革兰阳性菌和一些革兰阴性菌均有抑制作用, 所以很少在城市水体中检出, 赵^[73]等研究了北京某污水处理厂的进水与出水中没有检测到泰乐菌素的存在, 这一事实支持本实验所采集水体中的泰乐菌素很少被检出的事实。

4.7 国内外表层水样中 PPCPs 含量比较

由于目前国际上还没有关于 PPCPs 在水环境中的标准限值, 为了更好的了解北京城区水体中 PPCPs 的污染现状, 将研究结果与国内外最近的研究结果作比较, 见表 9。

发现北京城区水体中 PPCPs 处于较高的污染水平, 除泰乐菌素含量与国际上已有报道处于同一水平外, 其它 9 种 PPCPs 化合物的含量都高于国际已有报道。结果表明北京城区表层水体中 PPCPs ($9019.92\sim460546.40\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的含量处于较高的污染水平。

4.8 结论

北京城区 12 条河(湖)中的 PPCPs 的污染种类、污染水平差异较大, 从各 PPCPs 来看, 泰乐菌素在北京城区 12 条河(湖)中的含量较低, 为 $\text{N.D.}\sim0.57\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 咖啡因含量最高, 为 $8868.70\sim456992.79\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占 PPCPs 总量的 97.3%, 为北京城区水体中的优势污染物, 其余 8 种 PPCPs 的含量也较高; 从各条河(湖)来看, 温榆河中检测出的 PPCPs 含量最高 ($460546.40\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 永定河中检测出的 PPCPs 含量最低 ($9014.62\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 其他 10 条河(湖)中的 PPCPs 的含量也较高。10 种 PPCPs 在水体中的含量与国内外对比发现北京城区河(湖)中 PPCPs 高于其他现有报道。

由于 PPCPs 在城市地区使用量大, 未经处理的市政污水或经污水处理厂处理未被完全处理掉的市政污水排入城市河流, 可能是造成北京城区水体中 PPCPs 含量较高的主要原因, 这种现象应该引起人们及环境管理部门的重视。环境管理部门应该加强对北京城区水体中 PPCPs 的检测, 及时了解 PPCPs 在北京城区水体中的赋存状况, 长期暴露是否会对人体或生物体产生不利的影响。市政管理部门应该对生活污水及工业废水进行统一规划, 并对人们的污水处理方式进行引导, 减少污水直接排放, 提高

污水处理率。加强污水处理新技术的研究，提高污水处理厂对 PPCPs 的处理能力等。

表 9 表层水体中 PPCPs 的国际比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 9 Levels of PPCPs among surface water sample in various localities in other countries/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

化合物	采样时间	国家（地区）	PPCPs 含量	文献
乙酰氨基酚	2005	加拿大	N.D.~3.3	[72]
	2006	西班牙	6.20	[80]
	2010	西班牙	23.20	[81]
	2012	中国	22.46~8588.04	本研究
林可霉素	2010	韩国	0.38	[82]
	2009	美国	N.D.	[83]
	2010	中国	0.19	[73]
	2012	中国	N.D.~919.53	本研究
咖啡因	2010	西班牙	22.85	[81]
	2009	美国	0.07~0.69	[84]
	2009	美国	0.19	[85]
	2012	中国	8868.70~456992.79	本研究
甲氧苄啶	2009	台湾	0.2~0.42	[86]
	2009	美国	N.D.	[85]
	2009	中国	0.20	[73]
	2012	中国	104.56~1515.97	本研究
阿奇霉素	2006	美国	1.65	[87]
	2006	美国	N.D.~0.08	[88]
	2012	中国	N.D.~1814.51	本研究
磺胺甲噁唑	2009	台湾	0.05~0.96	[86]
	2009	美国	N.D.	[85]
	2012	中国	N.D.~145.29	本研究
地尔硫卓	2008	英国	0.10	[89]
	2009	美国	N.D.	[85]
	2012	中国	N.D.~114.96	本研究
泰乐菌素	2009	香港	N.D.	[90]
	2004	美国	0.21	[91]
	2012	中国	N.D.~0.57	本研究
卡马西平	2010	西班牙	0.13	[81]
	2012	美国	0.46	[92]
	2009	台湾	0.09~0.21	[86]
	2012	中国	N.D.~8061.66	本研究
氟西汀	2010	西班牙	0.59	[81]
	2012	美国	2.29	[92]
	2012	中国	N.D.~322.39	本研究

N.D.: 未检出

5 环境风险分析

PPCPs 与人类的生产生活密不可分, 人类日常生活中使用的牙膏、洗面奶、沐浴露及病人所服用的各种药物, 经过人类有意或无意识的直接排放及经过污水处理厂没有完全去除掉的 PPCPs 都会威胁我们的生态环境及身体健康。PPCPs 污染物进入环境后对环境生物可能产生的危害应该引起人们的重视。

5.1 环境中雌激素类药物对生物的影响

雌激素是一类具有广泛生物活性的类固醇类化合物, 具有促进和维护雌性动物生殖器官和第二性特征的作用, 并对心血管系统、内分泌系统、机体的代谢和骨骼的生长和成熟具有显著的影响。人工合成的雌激素是脂溶性化合物, 很难被生物降解。普通的污水处理方法不能有效的去除水中的雌激素, 很容易造成雌激素在水环境中的残留。英国和美国的科学家发现, 在许多污水处理厂及一些工厂的污水排水口附近河流中出现大量鱼类的性别错乱、许多青蛙畸形等现象。研究人员认为, 环境激素可能是导致这种现象发生的主要原因^[34], 并且 PPCPs 是这种环境激素的一个重要来源。类固醇类雌激素已经被证实可引起水体中雄性鱼的卵黄蛋白原增加, 并出现明显的雌性化^[35]。还有研究显示, 即使是河水含有 $1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的低剂量的人工合成雌激素乙炔雌二醇, 也会干扰鱼类等正常的内分泌系统, 并有可能导致鱼类的雌性化^[36]。环境激素对环境生物及人类的危害主要有以下几个方面: 改变高等生物的性别比例、降低繁殖能力、致癌致畸作用^[37]。

5.2 环境中抗生素类药物对水生生物的影响

抗生素是指细菌、霉菌及其他微生物在繁殖过程中产生的, 能杀灭或抑制其他微生物的一类物质或衍生物, 可用于治疗敏感微生物所致的感染。抗生素类药物对生物的其他生态毒性表现在对生物的生长发育的影响及生态系统结构和功能等方面。毒性作用于其剂量、暴露途径以及生物的性别、种类等有很大关系。Francesco 等^[42]研究了 erythromycin (抗生素)、tetracycline (四环素) 和 Ibuprofen (布洛芬) 对蓝细菌和紫背浮萍生长情况的影响, 得出以下结论: 在浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时抗生素对蓝细菌的抑制率为 70%, 对紫背浮萍的抑制率为 20%; 而布洛芬在不同的环境浓度下对蓝细菌的生长发育都有明显的促进作用 ($10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时增长率 72%), 但是对浮萍的抑制效果呈现出明显的剂量-效应关系 ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时抑制率 25%)。

Sorenson^[44]和 Holten 等^[45]还分别对集约化经营的渔场中使用四环素类抗生素对藻类的毒性进行了研究, 结果发现, 绿藻相比铜绿微囊藻对四环素类抗生素的敏感性低两个数量级, Sorensen 对此做出了解释, 铜绿微囊藻是一种淡水细菌, 是原核生物,

所以抗生素能够抑制其蛋白质合成；绿藻是真核生物，所以抗生素对其的抑制需要比较高的浓度。所以，四环素类抗生素对水生藻类来说，相当于中等毒性甚至强毒性化合物。

5.3 环境中抗生素对植物的影响

PPCPs 对植物的影响研究才刚刚起步，目前研究较多的是抗生素类药物在实验室模拟条件下对植物的影响。许多研究表明，抗生素可通过抑制植物的叶绿体及酶的活性，进而对植物的生长产生抑制作用，影响植物的发芽率及根伸长，这可能与抗生素在植物根部的蓄积有关。Kong 等^[93]通过溶液培养实验发现，当土霉素的浓度达到 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，紫花苜蓿的发芽率及根伸长受到了明显的抑制，尤其是跟伸长抑制率达到了 85%。这主要是由于植物的根部是抗生素类药物的主要积累场所^[94]。

5.4 环境中抗生素对动物的影响

目前针对 PPCPs 对人体和动物的生态毒理研究比较多，Sanderson 等^[95]运用 QSARs 以及已有的水生生态毒理学数据，对 226 种抗生素类药物的生态毒性进行了评价，结果显示：16% 的抗生素类药物对大型蚤具有剧毒性 ($\text{EC}_{50} < 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)，44% 的抗生素类药物具有危害性 ($\text{EC}_{50} < 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)，1/3 的抗生素药物对鱼类具有毒性，50% 以上的抗生素类药物对鱼类具有毒害性 ($\text{EC}_{50} < 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

麝香类化合物对人类和动物具有生态毒性，硝基麝香具有比较强的生物富集作用，可以渗入人体细胞^[96]；较大剂量的佳乐麝香和萨利麝香能引起小鼠的干细胞增重，酚檀麝香显示出血红细胞毒性，佳乐麝香对皮肤具有刺激性作用^[97]。

Foran 等^[98]进行了鱼类的繁殖研究，发现三氯生在较低浓度下对鱼类的生长没有明显的影响，但是其会影响子代的体型发育，并且三氯生对雄鱼的内分泌也会有一定的影响。三氯生在人类和动物体内的富集现象也比较显著。Adolfsson 等^[99]在人类的乳汁中也检测出了 $0.07 \sim 300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ （鲜质量）三氯生，并且在污水中饲养的鱼的体内检测到 $710 \sim 120\,000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ （鲜质量）三氯生，说明三氯生在鱼类体内大量富集。

5.5 PPCPs 风险评价存在的问题

当前，PPCPs 风险评价的研究主要集中在 PPCPs 类化合物的人为使用对环境中有机体潜在的危害，其对人类潜在的健康风险并没有重视。但是截至目前，关于这方面的研究也仅限于很少一部分药品（如双氯芬酸、 17α -炔雌醇、卡马西平），其在较小的河流中的潜在风险可能在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ，由于 PPCPs 的数量非常庞大，缺少关于大多数 PPCPs 对环境中生物体的潜在的风险研究。由于 PPCPs 化合物之间的可能存在着拮抗或协同作用，仅仅对单一的目标化合物进行研究可能会高估或者低估了其对环境中

有机体潜在的健康风险。

截至目前,人类还没有开始进行对含有较低含量 PPCPs 的饮用水在长期饮用中造成的环境风险进行研究。由于目前污水处理厂的普通处理污水的工艺很难将水体中的 PPCPs 去除,并且地表水中的成分比较复杂,许多污染物质在环境中的行为模式需要合适的测试分析系统,所以目前很难对环境中 PPCPs 的健康风险进行准确的评估。

5.6 海河流域 PPCPs 健康风险分析

PPCPs 在海河流域主要支流及北京城区主要河流中都有较高含量检出,说明海河流域已经受到了 PPCPs 污染,由于 PPCPs 在人类的生产生活中不可或缺,势必会造成 PPCPs 污染程度的加大;我国是世界上生产和使用抗生素的大国,抗生素的滥用已经达到了非常严重的地步,加之人们不合理的污水排放方式及药物使用习惯,又会加重 PPCPs 的污染;并且人们对农业进行污水灌溉及污泥当作肥料重新使用,又将污染农业土壤,进而使 PPCPs 的污染范围持续扩大。

在西方许多发达国家已经将 PPCPs 污染物纳入到市政污水检测标准,但是在我国这方面还没有开始。抗生素类药物进入人体后将很难在体内降解,通过长时间的积累将引发毒性损伤,如磺胺甲噁唑及甲氧苄啶,长期服用将会对肝脏造成损伤。水体中的 PPCPs 含量过高,还会抑制周围植物的生长。抗生素多为抗微生物药物,其暴露浓度过高,可能会杀死土壤中的某些微生物,打破土壤中的生态平衡,降低土壤活性,进而降低土壤对其它污染物的净化作用。

咖啡因是海河流域沉积物及北京城区水体中的优势污染物。咖啡因对中枢神经系统有较强的兴奋作用,对大脑皮层有选择性兴奋作用,小剂量的咖啡因能增强大脑皮层的兴奋过程、改善思维活动、振奋精神及却出疲乏,大剂量的咖啡因摄入可能会对生物体及人类的健康产生一定的负面影响。目前还没有直接证据显示咖啡因可能导致骨质疏松症的发生,但是有临床试验表明,咖啡因会增加钙的排泄,但是并不是造成骨质疏松的高危因素。咖啡因对孕妇会产生一定的影响,可能会影响胎儿的发育。海河流域 13 条主要支流中子牙新河、漳卫新河、独流减河、永定新河、蓟运河及滦河等沉积物中的含量较高,分别为 140.95、364.97、518.86、254.70、185.2 及 148.46 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而在北京城区 12 条河(湖)水体中检出更高的咖啡因的存在,在永定河、永引渠、昆玉河、清河、温榆河、护城河、三海、坝河、亮马河、凉水河及莲花河中都有较高浓度的咖啡因检出,其平均浓度达到 212515 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。我国规定咖啡因可以用在可乐型饮料中,其最大浓度为 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由此可知,在北京城区水体中咖啡因的含量高于我国规定可乐型饮料中的最大浓度。较高的咖啡因浓度在沉积物及水体中富集,其有可能从沉积物中再次释放如水体对水生生物产生影响,还有可能通过下渗作用污染地

下水, 进而对周围居民的生活用水产生一定的影响。

对乙酰氨基酚是人类常用的解热镇痛药, 几乎每个人(过敏者除外)都用过此类药物, 所以这类药物势必在环境中大量残留。如果生物体及人类长期暴露于高浓度的对乙酰氨基酚环境中, 由于药物的累积效应, 很可能对生物体的肝脏甚至生命造成危害。在海河流域沉积物中, 子牙新河表层沉积物中对乙酰氨基酚的浓度为 $118.02 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 在北京城区水体中的平均含量为 $2573 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对乙酰氨基酚通过下渗作用及水的再次溶解, 可能对水体中的生物及周围人类自身的安全产生负面影响, 北京城区水体中高浓度的对乙酰氨基酚的存在需要引起人们的重视。

抗生素是指有细菌、霉菌或其他微生物在繁殖过程中产生的, 能够杀灭或抑制其他微生物的一类物质及其衍生物, 常用于治疗敏感微生物(常为细菌或真菌)所致的感染, 其主要作用是抑制其它微生物的生长(抑菌作用)或将其他细菌杀死(杀菌作用), 通常情况下抗生素对其宿主不会产生非常严重的毒副作用。抗生素的主要用途是在医疗方面, 可治疗许多由于细菌等微生物感染引起的疾病。抗生素不能完全被人体或动物吸收, 很大部分将会以原形或其代谢物的方式随粪便及尿液排入环境。这些抗生素作为环境外援性物质可能会对生态及环境生物产生影响, 并最终可能对人类的健康和生存造成不利影响^[15]。有关数据显示, 我国抗生素的使用是相当巨大的, 而且存在大量滥用的情况^[5, 31, 32]。在本研究中, 抗生素类药物如林可霉素、甲氧苄啶、阿奇霉素、卡马西平及氟西汀等在北京城区水体中有高浓度检出, 平均浓度分别为 193 、 590 、 777 、 1559 及 $157 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 较高浓度的抗生素类药物暴露于环境中, 可能对北京城区水体中水生生物造成不利影响。

5.7 结论

海河流域 13 条主要支流表层沉积物受 PPCPs 污染程度相对于北京城区水体较低, 对生物体及人类产生健康风险的概率也较小, 但是由于 PPCPs 物质的大量连续的使用, 其可能会在生物体内富集, 并通过食物链影响人类健康。所以对海河流域 PPCPs 的污染还需要持续的关注。

北京城区水体中 PPCPs 的含量较高, 其中咖啡因为优势污染物, 其含量约占北京城区水体 PPCPs 总量的 97.3%, 相较于我国规定可乐型饮料中添加咖啡因的浓度, 北京水体中的咖啡因含量已经高于这一数值。长期暴露于高浓度咖啡因环境中, 可能会对水生生物产生一定的生态毒性, 造成水生生物肝脏等器官发生变异等。北京城区水体中抗生素的含量也较高, 如果生物体及人类长期暴露于高浓度的抗生素环境中, 其可能会在沉积物或水生生物体内富集, 进而通过食物链进入人体, 有可能提高胎儿的畸形率。所以需要相关部门制定更为严格的污水排放标准和提高污水处理厂处理工艺, 加强对 PPCPs 类化合物的去除与净化。同时还需要对城区居民的污水处理方式及用药习惯加以引导, 以提高生活污水的处理率与过期药物的集中回收。

6 结论与建议

6.1 研究结论

本研究在实验室建立了可靠的沉积物样品、水样品中 10 种 PPCPs 的分析检测方法的基础上,测定了海河流域 13 条主要支流表层沉积物和北京城区 12 条河(湖)中 10 种 PPCPs 的浓度水平,开展了相关研究,得出以下结论:

(1) 本研究基于 EPA 1694 方法,对样品萃取与净化过程进行改进,采用超声波萃取与 HPLC-MS/MS 联用技术,建立了 10 种 PPCPs 同时分析的高灵敏度检测方法。该方法具有检测限低和回收率高的特点,并成功应用于海河流域表层沉积物的 10 种 PPCPs 污染物的检测。结果显示,咖啡因在独流减河中检测到的质量浓度为 $243.73 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$;对乙酰氨基酚、林可霉素、咖啡因和阿奇霉素在徒骇河中检测到的浓度分别为 0.42 、 55.78 、 1.56 和 $10.75 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$ 。这些 PPCPs 的来源和污染现状有待进一步深入研究。

(2) 海河流域 13 条主要河流表层沉积物中 PPCPs 的污染种类、污染水平差异较大,其中漳卫新河表层沉积物中 PPCPs 的检出浓度最高($735.98 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$),马颊河表层沉积物中 PPCPs 的检出浓度最低($49.43 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)。与国内外其他地区河流表层沉积物中 PPCPs 含量相比,发现海河流域河流沉积物中的 PPCPs 含量处于中等污染水平,但是在大部分河流中咖啡因的浓度较高。

(3) 北京城区 12 条河(湖)中的 PPCPs 的污染种类、污染水平差异较大,从各 PPCPs 来看,泰乐菌素在北京城区 12 条河(湖)中的含量较低,为 $\text{N.D.} \sim 0.57 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;咖啡因含量最高,为 $8868.70 \sim 456992.79 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,占 PPCPs 总量的 97.3%,为北京城区水体中的优势污染物;其余 8 种 PPCPs 的含量也较高。从各条河(湖)来看,温榆河中检测出的 PPCPs 含量最高($460546.40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),永定河中检测出的 PPCPs 含量最低($9014.62 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),其他 10 条河(湖)中的 PPCPs 的含量也较高。10 种 PPCPs 在水体中的含量与国内外对比发现北京城区河(湖)中 PPCPs 高于其他现有报道。

(4) 对海河流域主要河流沉积物及北京城区水体中主要的污染物进行风险评价,发现海河流域主要支流沉积物中的 PPCPs 处于较低的健康风险水平。北京城区水体中的优势污染物咖啡因处于较高的污染水平,长期暴露于高浓度的咖啡因环境中可能对生物体产生不良的影响,长期饮用含高浓度咖啡因的水可能会对胎儿产生不利影响。抗生素类药物在北京城区水体中也有较高浓度检出,其可以通过生物富集进而进入人体并对人体健康造成潜在威胁,所以相关部门要加强对北京城区水体中 PPCPs 的监测,制定更为严格的污水排放制度,污水处理厂需要提高污水处理工艺,提高污水处理厂净化 PPCPs 的能力。

6.2 特色与创新

(1) 采用超声波萃取,并用 SAX 净化柱净化样品,保证样品回收率的同时净化了样品中的腐植酸,有效去除沉积物及水样中腐植酸对仪器基线的干扰。在保证回收率的基础上,建立了一套有效的、严密的沉积物及水样品检测的前处理方法,完成了 HPLC-MS/MS 对 10 种 PPCPs 的检测。这种样品前处理方法操作方便,经济实惠,适合大批量样品的处理;用先进的 HPLC-MS/MS 对样品进行检测,降低了方法的检测限,提高了仪器检测的灵敏度。

(2) 本论文研究区域为海河流域,研究范围为 31.8 万 km^2 ,对海河流域中各个主要支流沉积物中 PPCPs 的赋存状况进行了详细调查,并对海河流域 PPCPs 存在的健康风险进行评价,调查结果为以后本地区开展相关工作提供了数据及方法参考,并补充了我国对海河流域 PPCPs 研究中的数据不足。

(3) 本论文第一次大范围的对北京城区 12 条河(湖)中 10 种 PPCPs 的赋存情况进行了大面积的调查,并对北京城区水体中 PPCPs 的危险程度进行了评价,补充了我国对北京城区水体中 PPCPs 污染状况的基础数据,调查结果为以后北京城区水体污染状况的调查提供了有益参考。

6.3 问题与展望

(1) 本文的研究结果显示,海河流域 13 条主要支流表层沉积物中的 PPCPs 污染处于较低的污染水平,但是在北京城区 12 条河(湖)中检测出较高浓度的 PPCPs 存在,其中咖啡因的浓度最高。这种现象需要引起相关部门的重视,需要对人们的污水排放方式进行引导。

(2) 本论文仅对海河流域 13 条主要支流表层沉积物及北京城区表层水样品进行了检测,还需要对各主要研究区域的水生植物、岸上植物及水生生物进行研究。

(3) 目前关于 PPCPs 对人类潜在的风险研究还不是很多,需要更加深入的了解 PPCPs 污染物母体及其降解产物的生态毒性。

参考文献

- [1] Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999,107(Suppl 6): 907
- [2] Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999: 907-938
- [3] Ternes TA, Joss A, Siegrist H. Peer reviewed: scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment[J]. *Environmental science & technology*, 2004,38(20): 392-399
- [4] Reddersen K, Heberer T, Dünnebier U. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground-and drinking water[J]. *Chemosphere*, 2002,49(6): 539-544
- [5] Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzky P, *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review[J]. *Chemosphere*, 1998,36(2): 357-393
- [6] Richardson BJ, Lam PKS, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005,50(9): 913-920
- [7] Boerner R, Sommer H, Berger W, *et al.* Kava-kava extract LI 150 is as effective as opipramol and buspirone in generalised anxiety disorder-an 8-week randomized, double-blind multi-centre clinical trial in 129 out-patients[J]. *Phytomedicine*, 2003,10: 38-49
- [8] Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water[J]. *Environmental science & technology*, 2005,39(21): 8220-8226
- [9] Sanderson H, Dyer SD, Price BB, *et al.* Occurrence and weight-of-evidence risk assessment of alkyl sulfates, alkyl ethoxysulfates, and linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in river water and sediments[J]. *Science of the total environment*, 2006,368(2-3): 695-712

- [10] Kümmerer K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-a review[J]. Chemosphere, 2001,45(6-7): 957-969
- [11] 郑薇. 2000 年全球表面活性剂和洗涤剂综述[J]. 精细石油化工进展, 2001,2(002): 50-52
- [12] Han ME, Park KH, Baek SY, *et al.* Inhibitory effects of caffeine on hippocampal neurogenesis and function[J]. Biochemical and biophysical research communications, 2007,356(4): 976-980
- [13] Jjemba PK. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006,63(1): 113-130
- [14] 胡洪营, 王超, 郭美婷. 药品和个人护理用品 (PPCPs) 对环境的污染现状与研究进展[J]. 生态环境, 2005,14(6): 947-952
- [15] Layton A, Gregory B, Seward J, *et al.* Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee USA[J]. Environmental science & technology, 2000,34(18): 3925-3931
- [16] Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, *et al.* Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment[J]. Water research, 2006,40(17): 3297-3303
- [17] Hijosa-Valsero M, Matamoros V, Sidrach-Cardona R, *et al.* Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters[J]. Water research, 2010,44(12): 3669-3678
- [18] Zeng X, Sheng G, Xiong Y, *et al.* Determination of polycyclic musks in sewage sludge from Guangdong, China using GC-EI-MS[J]. Chemosphere, 2005,60(6): 817-823
- [19] Boyd GR, Reemtsma H, Grimm DA, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada[J]. The Science of the total environment, 2003,311(1-3): 135
- [20] Agütera A, Fernández-Alba AR, Piedra L, *et al.* Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry[J]. Analytica chimica acta, 2003,480(2): 193-205
- [21] Stumpf M, Ternes TA, Haberer K, *et al.* Determination of pharmaceuticals in sewage

- plants and river water[J]. *Vom Wasser*, 1996,86: 291-303
- [22] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. *The Science of the total environment*, 1999,225(1-2): 109-118
- [23] Hirsch R, Ternes TA, Haberer K, *et al.* Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998,815(2): 213-223
- [24] Schmid P, Kohler M, Gujer E, *et al.* Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland[J]. *Chemosphere*, 2007,67(9): S16-S21
- [25] Herren D, Berset J. Nitro musks, nitro musk amino metabolites and polycyclic musks in sewage sludges:: Quantitative determination by HRGC-ion-trap-MS/MS and mass spectral characterization of the amino metabolites[J]. *Chemosphere*, 2000,40(5): 565-574
- [26] Pauly D, Christensen V. Primary production required to sustain global fisheries[J]. *Nature*, 1995,374(6519): 255-257
- [27] La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E, *et al.* Organic contaminants of emerging concern in land-applied sewage sludge (biosolids)[J]. *J Residuals Sci Technol*, 2004,1(2): 105-116
- [28] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留, 生态毒性及抗性基因污染[J]. *生态毒理学报*, 2007:
- [29] Baguer AJ, Jensen J, Krogh PH. Effects of the antibiotics oxytetracycline and tylosin on soil fauna[J]. *Chemosphere*, 2000,40(7): 751-757
- [30] Ofek E, Cameron P, Kasliwal M, *et al.* SN 2006gy: An extremely luminous supernova in the galaxy NGC 1260[J]. *The Astrophysical Journal Letters*, 2007,659: L13
- [31] Mantovi P, Baldoni G, Toderi G. Reuse of liquid, dewatered, and composted sewage sludge on agricultural land: effects of long-term application on soil and crop[J]. *Water research*, 2005,39(2-3): 289-296
- [32] Ellis JB. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters[J]. *Environmental Pollution*, 2006,144(1): 184-189
- [33] Carballa M, Omil F, Lema JM, *et al.* Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant[J]. *Water research*, 2004,38(12): 2918-2926
- [34] Lindström A, Buerge IJ, Poiger T, *et al.* Occurrence and environmental behavior of the

- bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater[J]. Environmental science & technology, 2002,36(11): 2322-2329
- [35] 曾怀才, 陈锋. 环境雌激素与健康[J]. 实用预防医学, 2003,10(005): 818-820
- [36] Bound JP, Kitsou K, Voulvoulis N. Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2006,21(3): 301-307
- [37] 包国章, 董德明, 李向林. 环境雌激素生态影响的研究进展[J]. 生态学杂志, 2001,20(5): 44-50
- [38] Schreurs RHMM, Sonneveld E, Jansen JHJ, *et al.* Interaction of polycyclic musks and UV filters with the estrogen receptor (ER), androgen receptor (AR), and progesterone receptor (PR) in reporter gene bioassays[J]. Toxicological sciences, 2005,83(2): 264
- [39] Carlsson G, Orn S, Andersson P, *et al.* The impact of musk ketone on reproduction in zebrafish (*Danio rerio*)[J]. Marine environmental research, 2000,50(1-5): 237-241
- [40] Gagné F, Blaise C, Andre C. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006,64(3): 329-336
- [41] Gagné F, Blaise C, Fournier M, *et al.* Effects of selected pharmaceutical products on phagocytic activity in *Elliptio complanata* mussels[J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2006,143(2): 179-186
- [42] Pomati F, Netting AG, Calamari D, *et al.* Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*[J]. Aquatic toxicology, 2004,67(4): 387-396
- [43] Wilson BA, Smith VH, Denoyelles Jr F, *et al.* Effects of three pharmaceutical and personal care products on natural freshwater algal assemblages[J]. Environmental science & technology, 2003,37(9): 1713-1719
- [44] Halling-Sørensen B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming[J]. Chemosphere, 2000,40(7): 731-739
- [45] Lützhøft HCH, Halling-Sørensen B, Jørgensen S. Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming[J]. Archives of environmental contamination and toxicology, 1999,36(1): 1-6
- [46] 林玉锁. 对我国开展环境风险评价的一些看法[J]. 环境导报, 1993,(1): 14-15
- [47] 林玉锁. 国外环境风险评价的现状与趋势[J]. 环境科学动态, 1993,(1): 8-10

- [48] Diggle G. Science and Judgement in Risk Assessment[J]. Occupational and Environmental Medicine, 1995,52(11): 784-784
- [49] 田裘学. 健康风险评价的基本内容与方法[J]. 甘肃环境研究与监测, 1997,10(004): 32-36
- [50] 刘桂友, 徐琳瑜, 李巍. 环境风险评价研究进展[J]. 环境科学与管理, 2007,32(2): 114-118
- [51] Power M, McCarty L. Trends in the development of ecological risk assessment and management frameworks[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2002,8(1): 7-18
- [52] Marazuela M, Moreno-Bondi M. Multiresidue determination of fluoroquinolones in milk by column liquid chromatography with fluorescence and ultraviolet absorbance detection[J]. Journal of Chromatography A, 2004,1034(1): 25-32
- [53] Johnston L, Mackay L, Croft M. Determination of quinolones and fluoroquinolones in fish tissue and seafood by high-performance liquid chromatography with electrospray ionisation tandem mass spectrometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2002,982(1): 97-109
- [54] 杨长志, 康庆贺, 马东升, 等. 高效液相色谱法测定动物源性食品中甲氧苄氨嘧啶残留量[J]. 化学工程师, 2005,(012): 19-21
- [55] PPCPs: Pharmaceuticals and personal care products in water, soil, sediment and bio-solids by HPLC/MS/MS [S]. US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2007.[J].
- [56] 林海丹, 谢守新, 吴映璇. 高效液相色谱法同时测定鳗鱼及其制品中八种磺胺类药物[J]. 食品科学, 2005,26(1): 176-179
- [57] 李孟玻, 张德云, 彭之见, 等. 高效液相色谱法测定鱼肉中残留磺胺类药物[J]. 理化检验: 化学分册, 2006,42(8): 611-613
- [58] Hospido A, Carballa M, Moreira M, *et al.* Environmental assessment of anaerobically digested sludge reuse in agriculture: Potential impacts of emerging micropollutants[J]. Water research, 2010,44(10): 3225-3233
- [59] Varga M, Dobor J, Helenkár A, *et al.* Investigation of acidic pharmaceuticals in river water and sediment by microwave-assisted extraction and gas chromatography - mass spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2010,95(2): 353-358
- [60] Williams M, Kookana R. Isotopic exchangeability as a measure of the available

- fraction of the human pharmaceutical carbamazepine in river sediment[J]. *Science of the Total Environment*, 2010,408(17): 3689-3695
- [61] Gardinali PR, Zhao X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS)[J]. *Environment International*, 2002,28(6): 521-528
- [62] Seiler RL, Zaugg SD, Thomas JM, *et al.* Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells[J]. *Ground Water*, 2005,37(3): 405-410
- [63] 张伦. 扑热息痛市场分析[J]. *中国药房*, 2002,13(001): 11-12
- [64] Schwabe U, Paffrath D. *Arzneiverordnungs-Report 1999, 2000, 2001*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
- [65] Marci G, Addamo M, Augugliaro V, *et al.* Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO_2 : comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003,160(1): 105-114
- [66] Le TX, Munekage Y. Residues of selected antibiotics in water and mud from shrimp ponds in mangrove areas in Viet Nam[J]. *Marine pollution bulletin*, 2004,49(11): 922-929
- [67] Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, *et al.* Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment[J]. *Environmental science & technology*, 2002,36(17): 3855-3863
- [68] Zhang Y, Xu J, Zhong Z, *et al.* Degradation of sulfonamides antibiotics in lake water and sediment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012: 1-9
- [69] McClellan K, Halden RU. Pharmaceuticals and personal care products in archived US biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey[J]. *Water research*, 2010,44(2): 658-668
- [70] Golet EM, Strehler A, Alder AC, *et al.* Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction[J]. *Analytical Chemistry*, 2002,74(21): 5455-5462
- [71] Winckler C, Grafe A. Use of veterinary drugs in intensive animal production[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2001,1(2): 66-70
- [72] Yargeau V, Lopata A, Metcalfe C. Pharmaceuticals in the Yamaska River, Quebec, Canada[J]. *Water Qual Res J*, 2007,42(2): 231-239

- [73] 赵高峰, 杨林, 周怀东, 等. 北京某污水处理厂出水中药物和个人护理品的污染现状[J]. 中国环境监测, 2012,(B10): 63-67
- [74] Tong L, Eichhorn P, Pérez S, *et al.* Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation: Kinetics and identification of photoproducts[J]. Chemosphere, 2011,83(3): 340-348
- [75] Zhang Y, Geißen S-U, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies[J]. Chemosphere, 2008,73(8): 1151-1161
- [76] Ternes TA. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1[J]. Water research, 1998,32(11): 3245-3260
- [77] Conley JM, Symes SJ, Schorr MS, *et al.* Spatial and temporal analysis of pharmaceutical concentrations in the upper Tennessee River basin[J]. Chemosphere, 2008,73(8): 1178-1187
- [78] Kim Y, Choi K, Jung J, *et al.* Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea[J]. Environment International, 2007,33(3): 370-375
- [79] 邵庆翔, 李川, 张美云, 等. 盐酸氟西汀分散片和胶囊的生物等效性研究[J]. 中国新药杂志, 2003,12(4):
- [80] Petrovic M, Gros M, Barcelo D. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of chromatography A, 2006,1124(1-2): 68
- [81] Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón JA, *et al.* Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation[J]. Water research, 2010,44(2): 578-588
- [82] Sim W-J, Lee J-W, Oh J-E. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea[J]. Environmental pollution, 2010,158(5): 1938-1947
- [83] Weigel S, Kuhlmann J, Hühnerfuss H. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea[J]. Science of the Total Environment, 2002,295(1): 131-141
- [84] Guo YC, Krasner SW. Occurrence of Primidone, Carbamazepine, Caffeine, and Precursors for N - Nitrosodimethylamine in Drinking Water Sources Impacted by

- Wastewater[J]. JAWRA Journal of the American Water Resources Association, 2009,45(1): 58-67
- [85] Wu C, Witter JD, Spongberg AL, *et al.* Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin[J]. Water research, 2009,43(14): 3407-3416
- [86] Lin AY-C, Yu T-H, Lateef SK. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan[J]. Journal of hazardous materials, 2009,167(1): 1163-1169
- [87] Loper CA. Concentrations of selected pharmaceuticals and antibiotics in south-central Pennsylvania waters, March through September 2006[M]: US Geological Survey, 2007.
- [88] Jones-Lepp T. Chemical markers of human waste contamination: analysis of urobilin and pharmaceuticals in source waters[J]. J Environ Monit, 2006,8(4): 472-478
- [89] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters[J]. Water research, 2009,43(2): 363-380
- [90] Minh TB, Leung HW, Loi IH, *et al.* Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour[J]. Marine pollution bulletin, 2009,58(7): 1052-1062
- [91] Ye Z, Weinberg HS, Meyer MT. Occurrence of antibiotics in drinking water[A]. Proceedings of the 4th International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water (CD-ROM)[C], 2004:13-15.
- [92] Togunde OP, Cudjoe E, Oakes KD, *et al.* Determination of selected pharmaceutical residues in wastewater using an automated open bed solid phase microextraction system[J]. Journal of Chromatography A, 2012:
- [93] Kong W, Zhu Y, Liang Y, *et al.* Uptake of oxytetracycline and its phytotoxicity to alfalfa (< i> Medicago sativa</i> L.)[J]. Environmental pollution, 2007,147(1): 187-193
- [94] Migliore L, Cozzolino S, Fiori M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants[J]. Chemosphere, 2003,52(7): 1233-1244
- [95] Sanderson H, Brain RA, Johnson DJ, *et al.* Toxicity classification and evaluation of

- four pharmaceuticals classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones[J]. *Toxicology*, 2004,203(1): 27-40
- [96] Hawkins DR, Elsom LF, Kirkpatrick D, *et al.* Dermal absorption and disposition of musk ambrette, musk ketone and musk xylene in human subjects[J]. *Toxicology letters*, 2002,131(3): 147-151
- [97] Brunn H, Bitsch N, Amberg-Müller J. Toxicology of synthetic musk compounds in man and animals[J]. *Series Anthropogenic Compounds*, 2004: 259-280
- [98] Foran C, Bennett E, Benson W. Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: triclosan[J]. *Marine environmental research*, 2000,50(1): 153-156
- [99] Adolfsson-Erici M, Pettersson M, Parkkonen J, *et al.* Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden[J]. *Chemosphere*, 2002,46(9): 1485-1489

附录 攻读硕士期间发表论文

序号	论文作者	论文题目	期刊名称	发表时间 (卷次、页码)
1	张盼伟, 李科林, 赵高峰, 周怀东	超声波萃取-高效液相色谱-串联质谱检测沉积物中 10 种 PPCPs 化合物	中国环境监测	已接收
2	张盼伟, 赵高峰, 周怀东, 李科林	北京城区 12 条河(湖)水体中 PPCPs 的分布特征	环境科学	待接收
3	张盼伟, 赵高峰, 周怀东, 李科林	海河流域 13 条主要河流表层沉积物中 PPCPs 的分布特征	环境科学	待接收
4	吴正勇, 赵高峰, 李科林, 张盼伟	典型血吸虫病疫区表层水中酚类化合物的污染特征及潜在风险	环境科学	2012, 33(5): 274-278
5	吴正勇, 赵高峰, 李科林,张盼伟	三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险	环境科学	2012, 33(8): 48-53.
6	李 昆, 赵高峰, 廖柏寒, 张盼伟	长江中游干流及 22 条支流表层水中多氯联苯的分布特征及其潜在风险	环境科学	2012, 33(5): 268-273.
7	李 昆, 赵高峰, 廖柏寒, 张盼伟	枯、平、丰水期长江 3 条支流水体中多氯联苯的分布特征及风险评价	环境科学	2012, 33(8): 42-47.
8	赵高峰, 周怀东 李 昆, 张盼伟	PHAHs in 14 principal river sediments from Hai River basin, China	Science of the Total Environment	2012, 427-428 139-145

致 谢

首先要感谢我的父母，有了你们的关爱和支持，儿子才能走到今天。是你们给了我生命，给我了一个宽松的家庭环境，培养了我认真、坚韧的性格。儿时教育为我现在做任何事情打好了基础，是你们的“不管学习怎么样，首先要学会做人”的教导，使我在人生的道路上不至于走偏，使我成为一个对社会有用的人。是你们的鼓励的支持，我得以完成硕士学位，并将很自信的走出校园、走向社会。父亲的爱是那么的简单与深邃，不爱言谈的你给我指明了前进的方向。母亲的爱总是那么的直接和贴心，给我以心灵的鼓励。藉此机会，感谢父母对儿子的养育，儿子祝你们健康长寿。

衷心感谢李科林老师对我的指导！是您交给了我做研究应有的严谨态度，是您指导我进入了环境领域。您是带我进入科研领域的第一位导师，在您那里我学到了相当多的知识与本领，这些书本上和书本外的宝贵知识必将陪伴我的一生并对我以后的道路必将产生极大的积极影响，我很荣幸能成为您众多弟子中的一员。再次感谢李老师对我毕业论文不厌其烦的修改，有了您细致的把关，我才能顺利的进行毕业论文答辩。祝您身体健康，工作顺利。

我很幸运的在 2011 年 5 月来到中国水科院水环境研究所实习，在这里认识了赵高峰老师，从赵老师身上我学习到了很多更专业更前沿的知识。赵老师平时对我们的工作和生活非常照顾，让我们在学习和生活上没有了后顾之忧。赵老师作为在科研领域起步不久的学者，他的治学态度和工作习惯令我非常的佩服。赵老师的几句话我将终生铭记：“做科研，要耐得住寂寞；做事要认真，科研是急不来的”。在这里，感谢赵老师在学术，生活以及为人处事等方面的关心照顾和提醒。

两年的北京生活，在我生命增添了浓重的一笔，实验室、地下室、球场上，都留下了在北京地下室生活过兄弟们的身影。我们一起吃过的苦，一起受过的罪，一起走过的路将是我今后宝贵的回忆。有李昆和吴正勇师兄的照顾，让我更快地适应了北京的生活；文武、王建康、黎国有、陈文重和王朋等好战友也让我学到了很多，生命中有了你们，我在北京的生活才显得多姿多彩。感谢师弟彭熙及王大鹏的帮助，让我的实验很快完成。同时还要感谢我的同门李顺，还有郝君、孙拥康和苏杨，小师妹邵明晓，我不在学校的时候，是你们帮我处理好学校的事务，让我可以安心的做实验。感谢，感谢所有帮助我和支持过我的人！

最后，还要感谢我的女友张颖颖，虽然我们暂时不在一起，但是你无怨无悔，而且还经常在生活和精神给我帮助和鼓励，没有你的支持，我将无法完成过去已经完成或者将来即将完成的一切！

感谢所有关心支持过我的人，感谢，感谢！

张盼伟
2013 年 5 月